



Pedro Carreira Serra

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento de membranas catalíticas ácidas para a metanólise do ácido palmítico: estudo do efeito da reticulação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, UNL/FCT
Co-orientador: Doutora Maria Helena Casimiro, UNL/FCT

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria da Ascensão C. F. Miranda Reis
Arguente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maio 2015

Copyright © Pedro Carreira Serra, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao meu orientador, o Professor Doutor Joaquim Vital, queria expressar o meu agradecimento pelo facto de me ter acompanhado e orientado ao longo da elaboração deste trabalho, pela grande disponibilidade e boa vontade com que sempre me recebeu para esclarecimento de dúvidas e transmissão dos seus conhecimentos.

À Doutora Helena Casimiro pela ajuda na caracterização das membranas e pelas sugestões dadas durante o decurso do trabalho experimental, e pela simpatia e apoio demonstrado.

À D. Maria José Carapinha, à D. Maria da Palma e à Mafalda o meu muito obrigado pela amável colaboração.

Ao meu amigo Mário Farinha Duarte pela ajuda e força que me deu para a realização desta tese.

Gostaria ainda de expressar o meu agradecimento a todos os professores que ao longo do meu percurso universitário conseguiram, com respeito e dignidade, transmitir conhecimentos essenciais para a minha formação em engenharia.

Queria realçar e agradecer profundamente todo o apoio emocional que recebi de amigos(as) com quem tive o prazer e a alegria de trabalhar lado a lado em diferentes trabalhos de grupo ao longo do meu percurso académico.

Também devo uma palavra de agradecimento à ingratidão de alguns colegas com quem trabalhei e partilhei apontamentos, explicações e trabalhos de grupo, pois sem eles nunca teria percebido a importância e o valor inestimável dos momentos de alegria que tive com os meus amigos.

Por último quero agradecer a toda a minha família, em especial aos meus pais, pelo o apoio e compreensão que tiveram comigo durante todo o curso.

Dedico esta dissertação de mestrado à minha querida avó paterna.

“Age unicamente de acordo com a máxima que te faça simultaneamente desejar a sua transformação em lei universal.”

I. Kant, *Metafísica dos Costumes*, Edições 70

“Age de tal forma que trates a humanidade, tanto na tua pessoa como na de qualquer outro, sempre simultaneamente como um fim, e nunca simplesmente como um meio.”

I.Kant, *Metafísica dos Costumes*, Edições 70

Resumo

A produção de biodiesel tem sido afectada, ao nível dos custos de produção, pela falta de matérias-primas adequadas que não entrem em competição com a indústria alimentar. A matéria-prima original para a produção de biodiesel é o óleo de soja alimentar, porém a sua utilização origina problemas significativos a nível político e económico.

Desta forma, a indústria do biodiesel encontra-se empenhada na modificação para matérias-primas alternativas e de baixo custo. Contudo, estas matérias-primas apresentam elevados níveis de ácidos gordos livres, sendo por isso necessária a eliminação dos ácidos gordos livres.

Neste trabalho experimental é proposta a metanólise do ácido palmítico catalisada por membranas poliméricas catalíticas ácidas, utilizadas num reactor de membrana com pervaporação simultânea. Este processo é uma alternativa á destilação reactiva visto que permite a integração da reacção e da separação numa única operação, pelo que é possível a optimização energética, a maximização da conversão e a eliminação de solventes de extracção.

Foi efectuado o estudo cinético da reacção de esterificação catalisada pelo catalisador KIT-6 sulfonado. Este catalisador foi caracterizado por titulação ácido-base.

Prepararam-se membranas catalíticas compósitas por dispersão do KIT-6 sulfonado em matrizes de poli(álcool vinílico) reticulado com glutaraldeído ou hexametilenodiisocianato. As membranas foram caracterizadas por medição de ângulos de contacto, percentagem de inchamento e por FTIR.

Os efeitos do tipo de reticulante e da percentagem de reticulação nas propriedades de transporte e de sorção das membranas, foram estudados em reactor *bacth*, com as membranas cortadas em pedaços. Os elevados períodos de indução apresentados pelas curvas cinéticas obtidas sugerem que a água formada na reacção afecta de forma pronunciada as propriedades de transporte das membranas. Esta hipótese foi suportada pelo bom ajuste dum modelo cinético-difusional aos pontos experimentais.

Por fim, foi testada uma membrana em reactor de membrana com pervaporação simultânea, utilizando azoto seco como gás de varrimento.

Palavras-chave: KIT-6 sulfonado, Esterificação, Biodiesel, Membranas compósitas de PVA, Pervaporação, Ácido palmítico.

Abstract

Biodiesel production has been affected, especially in terms of production costs, by the lack of suitable materials that do not compete with food industry. The original raw material for the production of biodiesel is food grade soybean oil, however its use gives rise to significant political and economic problems.

Therefore, the biodiesel industry is engaged in the change towards low cost alternative raw materials. However, these materials have high levels of free fatty acids, therefore the elimination of free fatty acids is necessary.

This experimental work proposes the methanolysis of palmitic acid by catalytic polymeric membranes, which can be used in a pervaporation catalytic membrane reactor. The process is an alternative to reactive distillation as it allows the integration of chemical reaction and separation in a single operation. The process should also provide an energy optimization, an opportunity to maximize the conversion and the elimination of extraction solvents.

A kinetic study of the esterification reaction catalysed by KIT-6 functionalized with sulfonic groups was also performed. This catalyst was characterized by acid-base titrations.

Composite catalytic membranes were prepared by dispersing sulfonated KIT-6 particles into a poly (vinyl alcohol) matrix cross-linked with glutaraldehyde or hexamethylene diisocyanate. The membranes were characterized by swelling, contact angles and FTIR.

The effects of the type of crosslinker and cross-linking degree in the membranes catalytic performance, were studied in a batch reactor by using the membrane cut in small disk-shaped pieces. The high induction periods shown by the kinetic curves suggest that the water formed in the reaction markedly affects the transport properties of the membranes. This hypothesis was supported by the good fit of a kinetic-diffusion model to the experimental points.

Finally, one membrane was tested in a pervaporation catalytic membrane reactor with dry nitrogen as sweeping gas in the permeation chamber.

Keywords: Sulfonic acid-functionalized KIT-6, Esterification, Biodiesel, Composite PVA membrane, Pervaporation, Palmitic acid.

Abreviaturas

3-MPTMS – 3-Metoxipropiltrimetoxisilano

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

DMF – N,N-dimetilformamida

DMSO – Dmetilsulfóxido

EIA – Energy Internactinal Agency

ER-RA – Eley-Rideal com reação de adsorção de A como passo controlador

ER-RS – Eley-Rideal com reação de superfície como passo controlador

FAME – Fatty acid methyl esters

FFA – Free fatty acids

FID – Detector de ionização de chama

FTIR – Espectroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier

GA – Glutaraldeído

GC – Cromatografia gasosa

GHG – Greenhouse Gas

HMDII – Hexametenodiisocianato

HPA – Heteropoliácidos

IV – Infravermelho

KIT6-SO₃H – Sílica KIT-6 sulfonada

LCA – Life Cycle Assessment

LH-RA – Langmuir-Hinshelwood com reação de adsorção de A como passo controlador

LH-RB – Langmuir-Hinshelwood com reação de adsorção de B como passo controlador

LH-RC – Langmuir-Hinshelwood com reação de dessorção de C como passo controlador

LH-RS – Langmuir-Hinshelwood com reação de superfície como passo controlador

PVA – Poli(álcool vinílico)

TEOS – Tetraetilortosilicato

TG – Triglicéridos

TOF – Turn over frequency

UE – União Europeia

WAF – Waste animal fats

WCO – Waste cooking oils

Índice de Conteúdos

Agradecimentos.....	I
Resumo.....	III
Abstrat.....	V
Abreviaturas.....	VII
Índice de Conteúdos.....	IX
Índice de Figuras.....	XIII
Índice de Tabelas.....	XVII
1. Introdução.....	1
1.1. Biodiesel: situação actual e oportunidades.....	1
1.2. Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	4
1.3. Biodiesel: reacções, catálise e processos de produção.....	13
1.3.1. Catálise homogénea: desafios e problemas.....	13
1.3.2. Catálise heterogénea: desafios e oportunidades.....	16
1.4. Tecnologias alternativas de produção de biodiesel.....	24
1.4.1. Reactor de membrana catalítica com pervaporação simultânea.....	26
1.5. Membranas catalíticas compósitas de álcool polivinílico reticulado.....	28
1.6. Definição de objectivos.....	29
2. Materiais e Métodos.....	31
2.1. Reagentes utilizados.....	31
2.2. Preparação da sílica KIT-6 sulfonada.....	32
2.2.1. Síntese da sílica KIT-6.....	32
2.2.2. Ancoragem de grupos tiol na superfície da sílica.....	32
2.2.3. Oxidação dos grupos tiol a grupos sulfónicos.....	33
2.3. Caracterização da sílica KIT-6 sulfonada.....	33
2.3.1. Caracterização do catalisador por titulação ácido base.....	33
2.4. Testes de atividade catalítica em reactor <i>batch</i>.....	34
2.4.1. Análise das amostras recolhidas.....	35
2.5. Membranas poliméricas catalíticas.....	36
2.5.1. Preparação de membranas catalíticas reticuladas com glutaraldeído.....	36
2.5.2. Preparação de membranas catalíticas reticuladas com HMDII.....	37
2.6. Caracterização das membranas catalíticas.....	39
2.6.1. Ângulos de contacto.....	39
2.6.2. Ensaio de inchamento.....	40

2.6.3.	Espessura das membranas.....	41
2.6.4.	Espectroscopia de infravermelhos por Transformadas de Fourier (FTIR)....	41
2.7.	Codificação das membranas catalíticas.....	42
2.8.	Teste de atividade catalítica em reactor <i>batch</i>.....	43
2.9.	Teste de atividade catalítica em reactor de membrana.....	44
3.	Resultados e Discussão.....	47
3.1.	Caracterização do catalisador.....	47
3.1.1.	Determinação da acidez.....	47
3.1.2.	Propriedades texturais.....	47
3.2.	Caracterização das membranas poliméricas catalíticas.....	50
3.2.1.	Preparação das membranas poliméricas catalíticas.....	50
3.2.2.	Análise do efeito da reticulação.....	53
3.2.3.	Análise das membranas por FTIR.....	54
3.3.	Catalisador livre.....	57
3.3.1.	Reacção e mecanismos reacionais.....	57
3.3.2.	Modelação dos ensaios catalíticos.....	58
3.4.	Testes de atividade catalítica das membranas em reactor <i>Batch</i>.....	67
3.4.1.	Modelo cinético difusional.....	68
3.4.1.1.	Balanço molar ao reactor.....	68
3.4.1.2.	Balanço molar à membrana.....	69
3.4.2.	Resultados da modelação das membranas reticuladas com GA.....	77
3.4.3.	Resultados da modelação das membranas reticuladas com HMDII.....	81
3.5.	Teste de atividade catalítica em reactor de membrana.....	85
4.	Conclusões e Perspectivas Futuras.....	87
4.1.	Conclusões.....	87
4.2.	Perspectivas Futuras	88
5.	Referências Bibliográficas.....	91
6.	Anexos.....	99
Anexo A.	Rectas de calibração para determinação dos factores de resposta do picos cromatográficos.....	99
Anexo B.	Caracterização do catalisador.....	100
Anexo B.1.	Isotérmicas de adsorção.....	100
Anexo B.2.	Tipos de histerese.....	101
Anexo C.	Modelação cinética.....	102
Anexo C.1.	Modelo Pseudo-Homogéneo.....	102
Anexo C.2.	Modelo Langmuir-Hinshelwood.....	104

Anexo C.3. Modelo Eley-Riedal.....	112
Anexo C.4. Ajuste dos modelos aos pontos experimentais e valores dos parâmetros correspondentes.....	116
Anexo D. Programas de MatLabTM utilizados na modelação dos ensaios catalíticos em reactor <i>batch</i>.....	120
Anexo D.1. Programa <i>placabvp</i>	120
Anexo D.2. Programa <i>reactorbatch</i>	122
Anexo E. Modelação dos ensaios catalíticos para as membranas reticuladas com GA.....	124
Anexo F. Modelação dos ensaios catalíticos para as membranas reticuladas com HMDII.....	127

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Comparação entre um LCA do diesel e do biodiesel (adaptado de [6]).	2
Figura 1.2 – (a) Evolução das quotas de mercado das principais fontes de energia primária (adaptado de [8]). (b) Evolução das quotas de petróleo nos diferentes sectores da sociedade (adaptado de [8]).	2
Figura 1.3 – (a) Evolução do consumo de biodiesel (dados obtidos de [9]). (b) Evolução da produção de biodiesel (dados obtidos de [9]).	3
Figura 1.4 – Distribuição mundial das principais matérias-primas para a produção de biodiesel (2013) (adaptado de [12]).	5
Figura 1.5 – Representação de um triglicérido constituído por glicerol e cadeias de FFA (adaptado de [15]).	5
Figura 1.6 – Representação percentual dos diversos factores de produção de biodiesel que influenciam o seu custo final (adaptado de [1]).	11
Figura 1.7 – (a) Representação da reacção de transesterificação de triglicéridos (adaptado de [46]). (b) Representação da reacção de esterificação de ácidos gordos livres (FFA) (adaptado de [46]).	13
Figura 1.8 – Esquema geral do processo de produção de biodiesel através de catálise homogénea básica (adaptado de [43]).	14
Figura 1.9 – Principais reacções de saponificação entre o catalisador básico e os ácidos gordos livres (FFA) (adaptado de [49]).	14
Figura 1.10 – Principal reacção de hidrólise dos ésteres para a formação de ácidos gordos livres (FFA) (adaptado de [47]).	14
Figura 1.11 – Mecanismo reaccional para a transesterificação e esterificação através de catálise ácida heterogénea (adaptado de [17]).	18
Figura 1.12 – Esquema do processo de produção de biodiesel com catalisadores heterogéneos ácidos (adaptado de [43]).	18
Figura 1.13 – (a) Representação esquemática entre os catalisadores de sílicas mesoporosas sulfonadas de KIT-6 e de SBA-15 na síntese de biodiesel via esterificação de ácidos gordos livres com metanol (adaptado de [66]). (b) Representação da estrutura tridimensional cúbica $Ia\bar{3}d$ do KIT-6 (adaptado de [70]).	23
Figura 1.14 – Esquema que representa a interligação dos diversos factores para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de biodiesel (adaptado de [10]).	24
Figuras 1.15 – Esquema que representa uma reacção de esterificação na presença de uma membrana catalítica compósita (adaptado de [74]).	27
Figura 2.1 – Autoclaves utilizadas na síntese da sílica mesoporosa KIT-6.	32

Figura 2.2 – Montagem experimental utilizada na ancoragem de grupos tiol na sílica KIT-6.....	33
Figura 2.3 – Montagem experimental utilizada nos ensaios catalíticos da sílica mesoporosa KIT-6 funcionalizada com grupos sulfônicos.....	34
Figura 2.4 – (a) Membrana reticulada com HMDII em metanol. (b) Membrana reticulada com HMDII completamente seca. (c) Membrana reticulada com HMDII após utilização num reactor de membrana.....	39
Figura 2.5 – Montagem utilizada nos testes catalíticos em reactor <i>batch</i>	44
Figura 2.6 – Esquema da montagem utilizada nos testes catalíticos em reactor de membrana com pervaporação simultânea. (1) Balão de alimentação com regulação de temperatura; (2) Reactor de membrana; (3) Caudal de azoto regulado por um caudalímetro; (4) Solução de identificação da água permeada.....	45
Figura 3.1 – Isotérmica de adsorção e de dessorção de N ₂ do catalisador KIT-6 sulfonado (adaptado de [91]).....	48
Figura 3.2 – Diâmetro de poros determinado pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda); dessorção dV/dlog(D) (adaptado de [91]).....	49
Figura 3.3 – Mecanismo da reacção de acetalização do PVA com GA (adaptado de [91]).....	51
Figura 3.4 – Representação esquemática do processo de reticulação das membranas de PVA com GA (adaptado de [59]).....	51
Figura 3.5 – Mecanismo da reacção de carbamatização do PVA com HMDII.....	52
Figura 3.6 – Representação esquemática do processo de reticulação das membranas de PVA com HMDII.....	52
Figura 3.7 – Espectro de infravermelho das membranas com diferentes percentagens de reticulação com HMDII.....	55
Figura 3.8 – Representação molecular das configurações isotáticas e sindiotáticas para as cadeias de PVA.....	55
Figura 3.9 – Variação dos rácios de transmitância das diferentes ligações para as membranas com diferentes percentagens de reticulação de HMDII.....	56
Figura 3.10 – Esquema reaccional de esterificação do ácido palmítico com o metanol e consequente formação de palmitato de metilo e água.....	57
Figura 3.11 – Representação do mecanismo reaccional de Langmuir-Hinshelwood da esterificação do ácido palmítico com o metanol.....	58
Figura 3.12 – Representação do mecanismo reaccional de Rideal-Eley da esterificação do ácido palmítico com o metanol.....	58
Figura 3.13 – Representação da evolução da conversão da reacção em função do tempo. (KIT-6.A)...	59
Figura 3.14 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RC aos resultados experimentais (KIT-6.A).....	65

Figura 3.15 - Representação do ajuste do modelo cinético LH-RC aos resultados experimentais (KIT-6.B).....	66
Figura 3.16 – Representação da evolução da conversão da reacção em função do tempo para membranas reticuladas com diferentes percentagens de GA.....	67
Figura 3.17 – Representação da evolução da conversão da reacção em função do tempo para membranas reticuladas com diferentes percentagens de HMDII.....	68
Figura 3.18 – Representação esquemática da membrana e do perfil de concentração da espécie A.....	69
Figura 3.19 – Representação dos resultados de ajuste do modelo aos pontos experimentais da conversão da reacção em função do tempo para membranas reticuladas com diferentes percentagens de GA.....	77
Figura 3.20 – Representação da evolução dos valores de De_0 em função da percentagem de reticulação do GA.....	78
Figura 3.21 - Representação da evolução dos valores de α em função da percentagem de reticulação do GA.....	79
Figura 3.22 - Representação da evolução dos valores de β em função da percentagem de reticulação do GA.....	80
Figura 3.23 - Representação da evolução dos valores de γ em função da percentagem de reticulação do GA.....	80
Figura 3.24 – Representação dos resultados de ajuste do modelo aos pontos experimentais da conversão da reacção em função do tempo para membranas reticuladas com diferentes percentagens do HMDII.....	81
Figura 3.25 – Representação da evolução dos valores de De_0 em função da percentagem do HMDII.....	82
Figura 3.26 - Representação da evolução dos valores de α em função da percentagem de reticulação do HMDII.....	83
Figura 3.27 - Representação da evolução dos valores de β em função da percentagem de reticulação do HMDII.....	84
Figura 3.28 - Representação da evolução dos valores de γ em função da percentagem de reticulação do HMDII.....	84
Figura 3.29 – Representação da evolução da conversão da reacção em função do tempo para o ensaio catalítico com reactor de membrana com pervaporação simultânea	85
Figura 6.1 – Recta de calibração para o ácido palmítico.....	99
Figura 6.2 – Recta de calibração para o palmitato de metilo.....	99
Figura 6.3 – Classificação IUPAC para isotérmicas de adsorção de gases (adaptado de [92]).....	100
Figura 6.4 – Classificação IUPAC para os tipos de histerese (adaptado de [92]).....	101

Figura 6.5 – Representação do ajuste do modelo cinético PH aos resultados experimentais (KIT-6.A).....	116
Figura 6.6 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RS aos resultados experimentais (KIT-6.A).....	116
Figura 6.7 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RA aos resultados experimentais (KIT-6.A).....	117
Figura 6.8 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RB aos resultados experimentais (KIT-6.A).....	117
Figura 6.9 – Representação do ajuste do modelo cinético ER-RA aos resultados experimentais (KIT-6.A).....	118
Figura 6.10 – Representação do ajuste do modelo cinético ER-RS aos resultados experimentais (KIT-6.A).....	118
Figura 6.11 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA15K10GA2_B.....	124
Figura 6.12 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA15K10GA4_B.....	124
Figura 6.13 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA15K10GA6_B.....	125
Figura 6.14 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA15K10GA8_B.....	125
Figura 6.15 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA15K10GA10_B.....	126
Figura 6.16 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA10K10ISH2_B.....	127
Figura 6.17 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA10K10ISH6_B.....	127
Figura 6.18 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA10K10ISH8_B.....	128
Figura 6.19 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA10K10ISH10_B.....	128

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Principais tipos de ácidos gordos livres presentes na constituição das matérias-primas para produção de biodiesel (adaptado de [16]).....	6
Tabela 1.2 – Características dos principais óleos vegetais alimentares usados na produção de biodiesel.....	7
Tabela 1.3 – Características dos principais óleos vegetais não alimentares usados na produção de biodiesel.....	9
Tabela 1.4 – Principais vantagens e desvantagens das resinas de troca iónica na catálise heterogénea ácida.....	19
Tabela 1.5 – Principais vantagens e desvantagens das sílicas mesoporosas sulfonadas na catálise heterogénea ácida.....	20
Tabela 1.6 – Principais vantagens e desvantagens dos heteropoliácidos na catálise heterogénea ácida.....	21
Tabela 2.1 – Reagentes utilizados no trabalho de investigação e as suas principais características.....	31
Tabela 2.2 – Programas de temperatura usados na cromatografia gasosa.....	35
Tabela 2.3 – Factores de resposta do ácido palmítico e do palmitato de metilo, relativamente ao undecano, na cromatografia gasosa.....	36
Tabela 2.4 – Volume de glutaraldeído relativamente a cada percentagem de reticulação.....	37
Tabela 2.5 – Volume de hexametilendiisocianato relativamente a cada percentagem de reticulação.....	38
Tabela 2.6 – Códigos atribuídos às membranas poliméricas catalíticas preparadas.....	43
Tabela 3.1 – Densidade de centros ácidos activos do catalisador KIT-6 sulfonado nas duas sínteses.....	47
Tabela 3.2 – Propriedades estruturais e texturais do KIT-6 sulfonado (adaptado de [91]).....	49
Tabela 3.3 – Massa e espessura das membranas utilizadas nos testes catalíticos em reactor <i>batch</i> e em reactor de membrana.....	50
Tabela 3.4 – Resultados obtidos nas técnicas de caracterização das membranas reticuladas com GA.....	53
Tabela 3.5 – Resultados obtidos nas técnicas de caracterização das membranas reticuladas com HMDI.....	53
Tabela 3.6 – Valores de K_e e X_e obtidos com base nos dados experimentais.....	59
Tabela 3.7 – Valores do somatório do desvio quadrático para os diferentes modelos utilizados.....	64
Tabela 3.8 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a dessorção da água como o passo controlador (KIT-6.A).....	65
Tabela 3.9 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a dessorção da água como o passo controlador (KIT-6.B).....	66

Tabela 3.10 – Valores das constantes de sorção para o metanol e água para as diferentes membranas.....	70
Tabela 3.11 – Valores de sorção para o ácido palmítico e palmitato de metilo.....	71
Tabela 3.12 – Valores dos parâmetros que optimizam o ajuste do modelo aos valores experimentais para cada membrana reticulada com GA.....	78
Tabela 3.13 – Valores dos parâmetros que optimizam o ajuste do modelo aos valores experimentais para cada membrana reticulada com HMDII.....	82
Tabela 6.1 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Pseudo-Homogéneo (KIT-6.A).....	116
Tabela 6.2 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como o passo controlador (KIT-6.A).....	117
Tabela 6.3 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a reacção de adsorção do ácido palmítico como o passo controlador (KIT-6.A).....	117
Tabela 6.4 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a reacção de adsorção do metanol como o passo controlador (KIT-6.A).....	118
Tabela 6.5 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Eley-Rideal com a reacção de adsorção do ácido palmítico como o passo controlador (KIT-6.A).....	118
Tabela 6.6 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Eley-Rideal com a reacção de superfície como o passo controlador (KIT-6.A).....	119

1. Introdução

1.1 Biodiesel: situação actual e oportunidades

A nível mundial, desde da revolução industrial no final do século XIX a energia transformou-se num factor indispensável para a manutenção do crescimento económico e do modo de vida da sociedade. Nessa altura, a maioria da produção de energia primária era realizada pela exploração de recursos energéticos de origem fóssil [1].

No entanto, devido à escassez dos recursos energéticos de origem fóssil presentes na natureza para além do impacto ambiental resultante da produção de poluentes provenientes da utilização de combustíveis fósseis, surge uma necessidade inevitável de explorar fontes alternativas de energia que permitissem um crescimento económico sustentável nas sociedades humanas [1,2]. A utilização de recursos não renováveis como o caso dos combustíveis fósseis, provocam impactos negativos ao nível da segurança e saúde das sociedades e do ambiente, principalmente no que diz respeito à combustão de combustíveis fósseis que originam emissão de gases responsáveis pelo efeito de estufa (GHG). Cerca de 98% das emissões de carbono para a atmosfera resultam da combustão de combustíveis fósseis [3,4].

Em 2010, o Governo Federal dos Estados Unidos anunciou como objectivo conseguir reduzir em 28 % as emissões de gases responsáveis pelo efeito de estufa (GHG) até 2020 [1].

Actualmente a nível mundial, os países cuja economia ainda se encontra fortemente dependente da produção e consumo de petróleo enfrentam com alguma frequência crises energéticas com consequências graves para a sua economia (ex: No início de 2008, os elevados preços de mercado do petróleo (145\$/barril) originaram uma escassez de energia na China, que abrandou o seu desenvolvimento industrial e provocou danos nas suas redes de energia) [5]. Desta forma, o futuro do mercado global de energia depara-se com dois desafios essenciais:

1. A necessidade de obter recursos energéticos suficientes para continuar a sustentar as necessidades de uma população mundial em crescimento.
2. Contribuição para a resolução da questão relacionada com as alterações climáticas.

A principal solução para a resolução desses problemas reside na mudança de paradigma na produção de fontes de energia secundárias a partir da transformação de fontes de energia primárias não renováveis, ou seja, é necessário apostar na utilização de biocombustíveis produzidos principalmente a partir de matérias-primas renováveis como o caso da biomassa (ex: óleos alimentares usados).

A biomassa é a maior fonte de energia renovável existente, representando 10,4% do total de energia primária produzida no mundo e 77,4% da oferta global de energia proveniente da utilização de matérias-primas renováveis [5]. Os biocombustíveis podem ser produzidos a partir de uma larga variedade de matérias-primas de origem biológica, renováveis, sustentáveis, biodegradáveis e

apresentam uma avaliação de ciclo de vida (LCA) relativamente neutra para os níveis de carbono na atmosfera [6].

Através de uma simples comparação entre o LCA do biodiesel e do diesel (ver Figura 1.1) verifica-se que o consumo de biodiesel não origina poluição atmosférica, enquanto que a combustão de 1L de diesel liberta para atmosfera cerca de 1,55 kg de CO₂ [6].

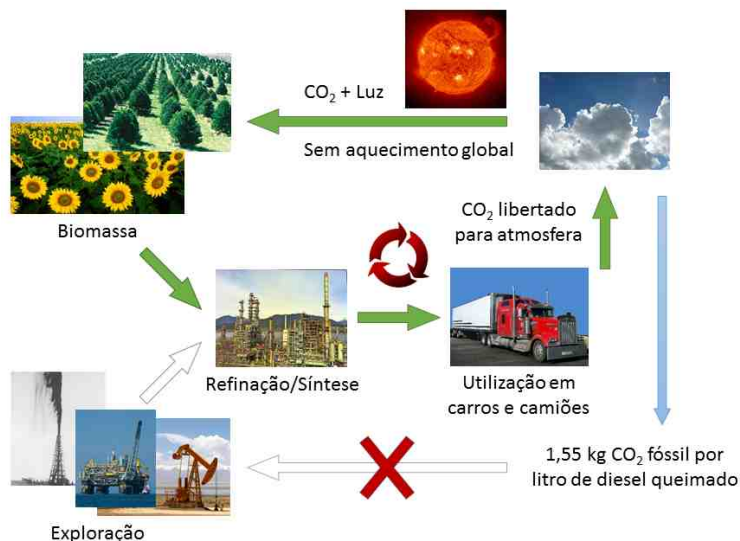


Figura 1.1 – Comparação entre um LCA do diesel e do biodiesel (adaptado de [6]).

A maioria das necessidades energéticas secundárias a nível mundial são utilizadas nos seguintes sectores da sociedade: no sector industrial (manufatura, agricultura, construção e exploração mineira); no sector dos transportes (movimentação de pessoas e mercadorias através do transporte rodoviário, ferroviário, aéreo, aquáticos e gasoduto); no sector doméstico (atividades domésticas); sector comercial (funcionamento dos negócios, instituições e organizações) [7].

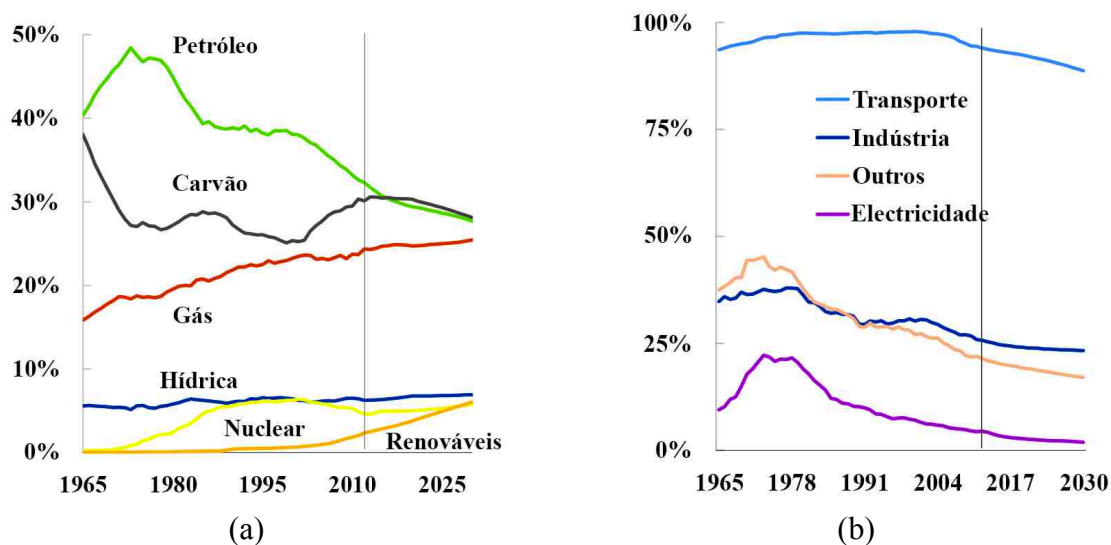


Figura 1.2 – (a) Evolução das quotas de mercado das principais fontes de energia primária (adaptado de [8]).
(b) Evolução das quotas de petróleo nos diferentes sectores da sociedade (adaptado de [8]).

De acordo com o BP Energy Outlook de 2013, o petróleo segue uma tendência de redução da sua quota de mercado como fonte de energia primária a longo prazo, enquanto que a energia produzida por fontes renováveis apresenta uma tendência de crescimento estável até 2025 (ver Figura 1.2 (a)). Esta situação encontra-se relacionada com o facto de os preços dos combustíveis fósseis provenientes da refinação do petróleo, terem subido para níveis recordes em termos reais ao longo da última década.

A média anual dos preços do petróleo no período de 2007-11 foi 220% acima do correspondente valor médio para o período 1997-2001, existindo uma projecção em que a quota de mercado do petróleo irá cair para 28% até 2030. No sector dos transportes, a resposta do mercado aos preços elevados dos combustíveis fósseis tem consistido principalmente em ganhos de eficiência, apesar do petróleo continuar a ser o combustível dominante no sector dos transportes, verifica-se uma projecção de redução da sua quota neste sector de 94% em 2011 para 89% em 2030 (ver Figura 1.2 (b)) [8].

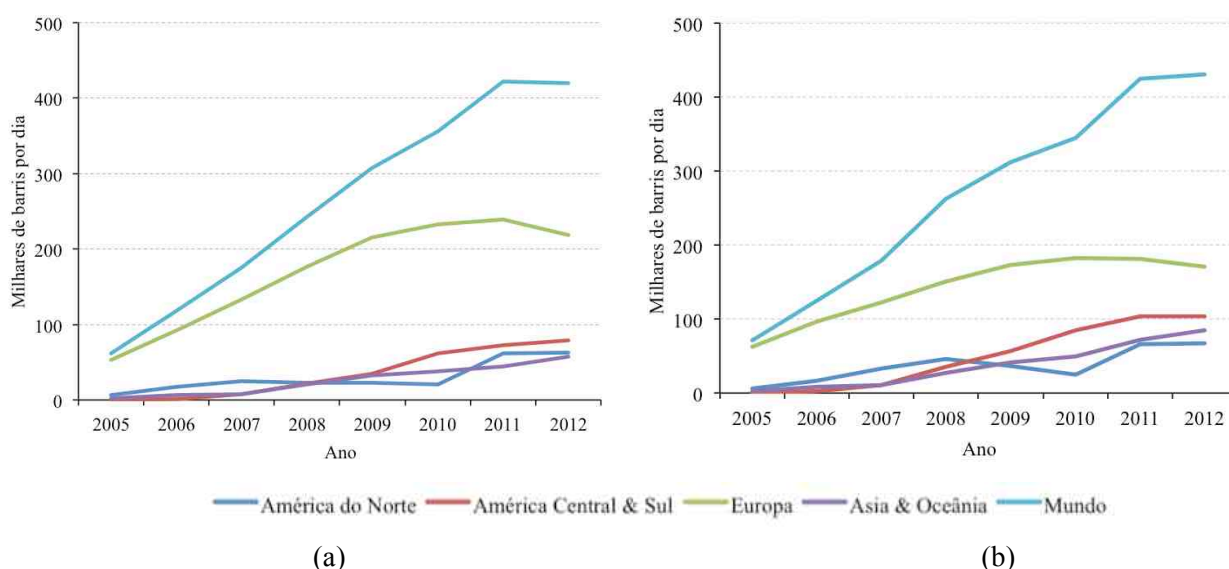


Figura 1.3 – (a) Evolução do consumo de biodiesel (dados obtidos de [9]). (b) Evolução da produção de biodiesel (dados obtidos de [9]).

A nível mundial e principalmente a nível europeu tem sido registado um abrandamento do consumo e produção de biodiesel (ver Figura 1.3 (a)). Esta situação pode estar interligada com o elevado preço de mercado do biodiesel, logo para inverter esta situação será necessário otimizar todos os factores relacionados com a sua produção, desde da matéria-prima até ao processo de produção.

No caso do sector dos transportes, recentemente têm sido estudadas várias alternativas à utilização de combustíveis fósseis, como os veículos eléctricos, os veículos movidos a hidrogénio e os veículos movidos por biocombustíveis (ex: biodiesel), sendo esta última alternativa a mais promissora a curto prazo e muito importante para a definição de um futuro *mix* energético [4]. De notar que a

eletricidade e o hidrogénio não são fontes primárias de energia apenas são vectores, logo nos veículos elétricos e movidos a hidrogénio existe uma transferência de energia, sendo que a quantidade de energia consumida para produzir esses vectores é superior relativamente á aquela que estes produzem nos veículos.

A nível da União Europeia (UE), o sector dos transportes representa cerca de 30 % do total do consumo primário de energia, sendo que 98 % dessa energia é resultante do consumo de combustíveis fósseis. Logo, a UE está fortemente dependente das importações de petróleo, apresentando um rácio de dependência do petróleo superior a 80 % (Eurostat, 2007). Desta forma, em termos energéticos é uma prioridade para a UE a redução da dependência relativamente aos combustíveis fósseis [10].

Recentemente, foi lançada uma diretiva europeia (2009/28/EC) que estabelece uma percentagem de 20 % para as energias renováveis como fonte de energia primária até 2020, em que o sector dos transportes deverá apresentar uma cota de 10 % em energia proveniente de fontes renováveis [10].

Neste contexto, a produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis apresenta-se, a longo prazo, como uma alternativa viável e credível para a substituição gradual e parcial dos combustíveis fósseis no consumo de energia pelo sector dos transportes. Logo, a cota de mercado dos biocombustíveis tem uma tendência para aumentar até 2025, e dentro dos diversos tipos de biocombustíveis, o biodiesel é o combustível que se encontra mais desenvolvido e otimizado a nível de produção industrial. Desta forma, o biodiesel será a alternativa mais viável de combustível renovável, pois apresenta uma elevada compatibilidade com o diesel comercial em motores de combustão e o seu impacto ambiental é muito reduzido comparado com o diesel proveniente de combustíveis fósseis.

1.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel

Na produção de biodiesel as principais matérias-primas utilizadas são: óleos vegetais alimentares; óleos vegetais não alimentares; óleos alimentares usados (WCO); gorduras animais (WAFs); microrganismos e microalgas [4,11].

De acordo com os dados da EIA (U.S. Energy Information Administration), a nível mundial os óleos mais utilizados na produção de biodiesel são provenientes das seguintes matérias-primas: soja, milho, palma, colza e gordura animal (ver Figura 1.4) [12].

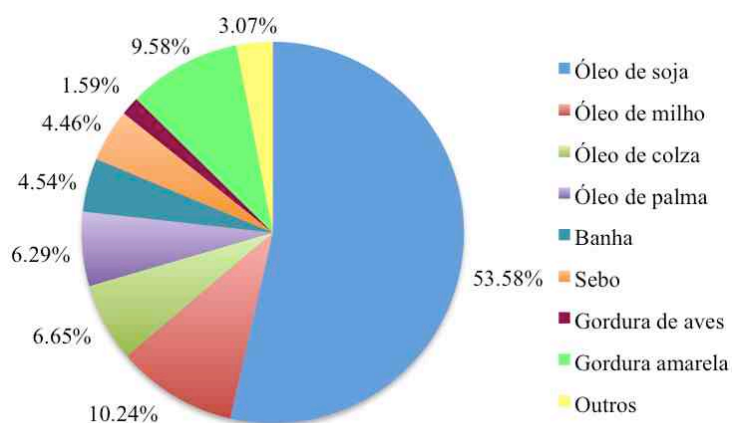


Figura 1.4 – Distribuição mundial das principais matérias-primas para a produção de biodiesel (2013) (adaptado de [12]).

Desta forma, existe uma variedade de biolípidos que podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, a utilização desse tipo de matérias-primas em diferentes países está fortemente dependente de factores climáticos, localização geográfica, condições locais do solo e da sua disponibilidade. Consequentemente, diferentes regiões do globo podem concentrar os seus esforços na utilização de diferentes tipos de matérias-primas para a produção de biodiesel [1,13].

O biodiesel pode ser classificado como biodiesel de primeira, segunda ou terceira geração, quanto à matéria-prima que lhe dá origem. O biodiesel de primeira geração é produzido a partir de óleos vegetais alimentares. Por outro lado, o biodiesel de segunda geração é produzido a partir de óleos vegetais não alimentares, óleos alimentares usados e gorduras animais, sendo que o de terceira geração é produzido a partir de microrganismos e microalgas [4,14].

A nível químico, os óleos e gorduras utilizados para a produção de biodiesel são constituídos por triglicéridos e ácidos gordos livres (FFA); os triglicéridos consistem em longas cadeias de FFA, cujo comprimento geralmente varia entre 12 e 22 átomos de carbono (ver Figura 1.5), as quais esterificam uma molécula de glicerol.

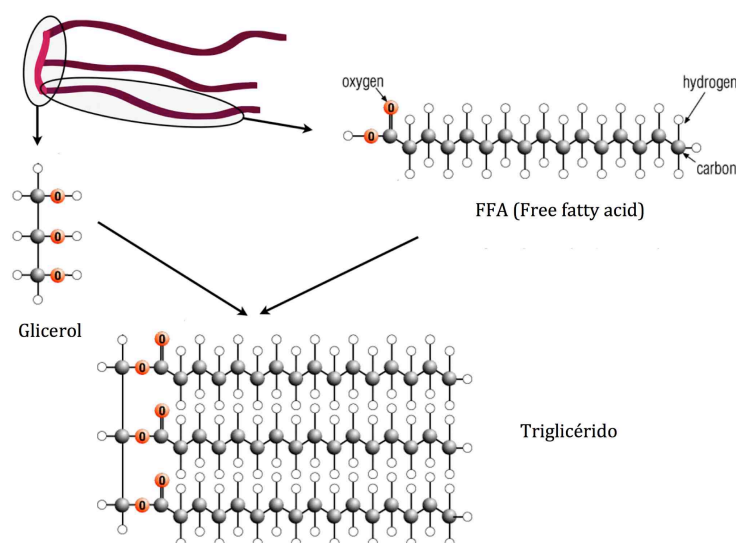


Figura 1.5 – Representação de um triglicérido constituído por glicerol e cadeias de FFA (adaptado de [15]).

As três cadeias de hidrocarbonetos que compõem o triglicérido podem ser de diferentes fórmulas químicas consoante o tipo de óleo ou gordura utilizada como matéria-prima. Na Tabela 1.1, é apresentado a fórmula química das principais e mais importantes cadeias de FFA que compõem os triglicéridos.

Tabela 1.1 – Principais tipos de ácidos gordos livres presentes na constituição das matérias-primas para produção de biodiesel (adaptado de [16]).

Ácidos gordos livres (FFA)	Fórmula Química
Láurico (12:0)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$
Palmítico (16:0)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$
Esteárico (18:0)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$
Oleico (18:1)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Linoleico (18:2)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{CH} = \text{CH} \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Linolénico (18:3)	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CH} = \text{CH} \text{CH}_2)_3 (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$
Erúcico (22:1)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_{11} \text{COOH}$
Ricinoleico (18:1)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5 \text{CHOH} \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$

Verifica-se que os ácidos gordos que compõem com maior frequência os óleos para produção de biodiesel são: láurico, palmítico, esteárico, linoleico, e linolénico [16]. Estes ácidos podem ser encontrados nas matérias-primas para a produção de biodiesel na forma de FFA ou ligados a moléculas de glicerol formando triglicéridos, diglicéridos ou monoglicéridos.

A maioria do biodiesel produzido na Europa e nos EUA é de primeira geração, pois nestes países existe um superavit de óleos vegetais alimentares e a maioria dos processos de produção de biodiesel utilizados encontram-se otimizados para utilizar como matéria-prima os óleos vegetais alimentares, conseguindo obter elevados rendimentos devido ao reduzido nível de ácidos gordos livres (FFA) existentes nas matérias-primas [13].

Na escolha de uma determinada matéria-prima para a produção de biodiesel é necessário comparar diferentes tipos de matérias-primas com base diversos factores, tais como: a composição química da biomassa; as práticas de cultivo; a disponibilidade e viabilidade do terreno para cultivo; a utilização de recursos; o balanço energético do processo; a emissão de gases de efeito de estufa, gases acidificantes e gases para a destruição da camada do ozono; a absorção de minerais da água e do solo; a utilização de pesticidas; a erosão do solo; a contribuição para a biodiversidade; o preço á saída da exploração de biomassa; os custos logísticos (transporte e armazenamento da biomassa); o valor económico direto das matérias-primas tendo em conta os coprodutos; a criação e manutenção de emprego; os requisitos de água e a sua disponibilidade [3].

Na tabela 1.2, encontram-se os principais aspectos relacionados com algumas das mais importantes matérias-primas de primeira geração na produção de biodiesel.

Tabela 1.2 – Características dos principais óleos vegetais alimentares usados na produção de biodiesel.

Tipo de óleo vegetal alimentar	Principais aspectos de produção, mercado e económicos
Óleo de Colza	<ul style="list-style-type: none"> • As sementes de colza são constituídas por 40% de óleo [17]. • Apresenta um rendimento de 1000 kg de óleo por hectare [5]. • Em 2015 é previsível, a nível europeu, que exista um consumo de 8,2 milhões de toneladas de óleo com o objectivo de produção de biodiesel [18]. • Em 2014, verificou-se a nível europeu, uma produção de 9,95 milhões de toneladas de óleo [19]. • Os principais ácidos gordos presentes no óleo são: ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e ácido erúico (C22:1) [17]. • Os maiores produtores de óleo são a União Europeia, China, Canadá e Índia com cerca de 83% da produção mundial [19]. • O preço médio do óleo a nível mundial é de 774,33 USD/Ton [19].
Óleo de Soja	<ul style="list-style-type: none"> • Os feijões de soja são constituídos por 15% a 22% de óleo, consoante as condições ambientais e a maturidade das sementes [17]. • Apresenta um rendimento de 375 kg de óleo por hectare [5]. • Em 2015 é previsível, a nível europeu, que exista um consumo de 810 mil toneladas de óleo com o objectivo de produção de biodiesel [20]. • Em 2014, verificou-se a nível europeu, uma produção de 2,33 milhões de toneladas de óleo [21]. • Os principais ácidos gordos presentes no óleo são: ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) [17]. • Os maiores produtores de óleo são: China, Estados Unidos, Argentina e Brasil com cerca de 80% da produção mundial [21]. • O preço médio do óleo a nível mundial é de 707,88 USD/Ton [21].
Óleo de Girassol	<ul style="list-style-type: none"> • As sementes de girassol são constituídas por 38% a 50% de óleo [22]. • Apresenta um rendimento de 235 kg de óleo por hectare [22]. • Existem limitações ao nível da produção de biodiesel a partir do óleo, pois a sua produção e qualidade está fortemente dependente de condições meteorológicas, ambientais e agrícolas [23]. • Em 2014, verificou-se a nível europeu, uma produção de 3,1 milhões de toneladas de óleo [24]. • Os principais ácidos gordos presentes no óleo são: ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) [17]. • Os maiores produtores de óleo são a Ucrânia, Rússia, União Europeia e Argentina com cerca de 78% da produção mundial [24,25]. • O preço médio do óleo a nível mundial é de 1004 USD/Ton [23].

Tipo de óleo vegetal alimentar	Principais aspectos de produção, mercado e económicos
Óleo de Palma	<ul style="list-style-type: none"> • A taxa de extração de óleo do fruto da palmeira varia de 17 a 27%, sendo que 4 a 10% do óleo encontram-se nas sementes de palma [26]. • Apresenta um rendimento de 5000 kg de óleo por hectare [5]. • Em 2011 existiu, a nível mundial, um consumo de 2,7 milhões de toneladas de óleo com o objectivo da produção de biodiesel [27]. • Este tipo de óleo não é produzido a nível europeu, logo a maioria do óleo utilizado para produzir biodiesel é importado. • Os principais ácidos gordos presentes no óleo são: ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) [17]. • Os maiores produtores de óleo são a Indonésia, Malásia, Tailândia e Colômbia com cerca de 92% da produção mundial [28]. • O preço médio do óleo a nível mundial é de 641 USD/Ton [28].

Desta forma, avaliando alguns aspectos de produção, mercado e económicos das principais matérias-primas de primeira geração para a produção de biodiesel (ver Tabela 1.2), verifica-se que a nível industrial 95% do biodiesel produzido no mundo ainda utiliza como matéria-prima os óleos vegetais alimentares. As principais razões desta escolha encontram-se nos seguintes factores: na qualidade do óleo, na eficiência dos processos de produção de biodiesel e na facilidade de obtenção das matérias-primas em larga escala a partir da indústria agrícola. Visto ser previsível a substituição de 10% de diesel com biodiesel na UE, a concretização desta previsão seria responsável pelo consumo para produção de biodiesel de 19% da produção de óleo comestível mundial em 2020 [3].

Esta tendência tem de ser alterada ao longo do tempo, pois a produção contínua e em larga escala de biodiesel a partir de óleos vegetais alimentares levanta grandes preocupações, tais como: a competição com os produtos da indústria alimentar, a destruição de recursos vitais presentes nos solos, a desflorestação de determinadas regiões e a utilização de terreno arável em países com elevados níveis populacionais (ex: China e Índia) [3,12].

Além disso, com o crescimento da população mundial nos próximos anos, o uso extensivo de óleos alimentares pode causar em situações extremas a escassez de alimentos nos países em desenvolvimento. Logo, cultivar este tipo de plantas para produção de combustível desperdiça terra, água e recursos energéticos vitais para a produção de alimentos para a população mundial [3].

Perante esta situação, é necessário optar por outros tipos de matérias-primas, como o caso dos óleos não alimentares. Dentro desta categoria, as matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel são: óleo de *jatropha*, óleo de *karanja*, óleo do farelo de arroz, resíduos de gordura animal (WAF) e óleos alimentares usados (WCO) [7]. Na tabela 1.3, encontram-se os principais aspectos relacionados com algumas das mais importantes matérias-primas de segunda geração na produção de biodiesel.

Tabela 1.3 – Características dos principais óleos vegetais não alimentares usados na produção de biodiesel.

Tipo de óleo não alimentar	Principais aspectos de produção, mercado e económicos
Óleo de <i>Jatropha</i>	<ul style="list-style-type: none"> • As sementes da <i>jatropha</i> são constituídas por 35% a 40% de óleo [17]. • Apresenta um rendimento de 500 kg de óleo por hectare [3]. • Em 2015 é previsível, a nível mundial, que exista uma área de plantação de <i>jatropha</i> com 12,8 milhões de hectares [29]. • Actualmente mais de 85 % das plantações de <i>jatropha</i> encontram-se na Ásia, principalmente em Myanmar, Índia, China e Indonésia [29]. • Os principais ácidos gordos presentes no óleo são: ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2) [17]. • Apresenta um aspecto positivo, pois a planta para a produção do óleo <i>jatropha</i> pode existir em terrenos degradados e sem uso para a agricultura [17]. • O óleo de <i>jatropha</i> contém cerca de 16,4 % de ácidos gordos livres (FFA) [30]. • O preço médio do óleo a nível mundial é inferior a 125 USD/Ton [31].
Óleo de <i>Karanja</i>	<ul style="list-style-type: none"> • As sementes da <i>karanja</i> são constituídas por 27% a 35% de óleo [32]. • Apresenta um rendimento de 250 kg de óleo por hectare [33]. • Em 2011 registou-se, a nível mundial, que exista produção de óleo de 200 milhões de Ton por ano [34]. • Actualmente as plantações de <i>karanja</i> encontram-se em ambientes húmidos e subtropicais, logo os produtores são: Filipinas, Malásia, Myanmar, Austrália, Índia e Estados Unidos da América [17]. • Os principais ácidos gordos presentes no óleo são: ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2) [17]. • Apresenta um aspecto positivo, pois a planta para a produção do óleo de <i>karanja</i> pode existir em terrenos bastante degradados e sobre condições climáticas adversas como o caso de seca, calor, geada e salinidade [17,32]. • A planta apenas atinge a maturidade ao fim de 4 a 7 anos, logo durante esse período não existe a produção da semente [34]. • O óleo de <i>karanja</i> contém cerca de 3,2 % de ácidos gordos livres (FFA) [35]. • O preço médio do óleo a nível mundial é inferior a 110 USD/Ton [36].

Tipo de óleo não alimentar	Principais aspectos de produção, mercado e económicos
Óleo do farelo de arroz	<ul style="list-style-type: none"> • O farelo do arroz é constituído por 12% a 25% de óleo [37]. • Apresenta um rendimento de 225 kg de óleo por hectare [38,39]. • A nível mundial, se todo o farelo de arroz fosse utilizado para a produção de óleo, então estima-se de acordo com o rendimento do processo que a quantidade de óleo seria de 8 milhões de toneladas [37]. • Actualmente mais de 70 % das plantações de arroz encontram-se na Ásia, principalmente na China, Índia, Indonésia e Vietnam [38]. • Os principais ácidos gordos presentes no óleo são: ácido palmítico (C16:0), ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2) [17]. • O óleo de farelo de arroz é constituído por um elevado teor (40-50%) em ácidos gordos livres (FFA) [40]. • O preço médio do óleo a nível mundial é inferior a 110 USD/Ton [41].
Resíduos de gordura animal (WAF)	<ul style="list-style-type: none"> • Os resíduos de gordura animal presentes no mercado são: banha de porco, sebo, gordura de frango [3,42]. • Em 2010 a produção mundial de carne alcançou os 237,7 milhões de toneladas [42]. • Em 2009 a produção de resíduos de gordura animal era de 2,3 milhões de toneladas nos EUA e de 2,7 milhões de toneladas na União Europeia [43]. • Os resíduos de gordura animal normalmente são constituídos por elevados níveis de FFA (5% a 30%) e apresentam níveis de humidade superiores a 50% [42,43]. • Os principais ácidos gordos livres (FFA) presentes são: ácido palmítico (24 a 28%), ácido oleico (37% a 47%) e o ácido esteárico (12% a 25%) [43]. • Nos resíduos de gordura animal, a banha de porco e o sebo registam um máximo de impurezas de 1,5%, enquanto que a gordura de frango apresenta um máximo de 3% de impurezas [42]. • O biodiesel produzido a partir de gorduras animais apresenta um elevado índice de cetano e não é corrosivo [3]. • O nível de impurezas presentes na matéria-prima é inferior a 2% [43]. • O preço médio dos resíduos a nível mundial é 256 USD/Ton [3,43].

Tipo de óleo não alimentar	Principais aspectos de produção, mercado e económicos
Óleos alimentares usados (WCO)	<ul style="list-style-type: none"> Os óleos alimentares usados, tanto a nível doméstico como industrial, são classificados em duas categorias consoante o teor de FFA: a gordura amarela (<15%) e gordura castanha (>15%) [3,6]. A percentagem de FFA presente no óleo é variável e depende da quantidade de calor e de água que origina a hidrólise dos triglicéridos [6]. Em 2009 a produção de óleos alimentares usados era de 2,6 milhões de toneladas nos EUA e de 1,7 milhões de toneladas na União Europeia [43]. Os principais ácidos gordos livres (FFA) presentes são: ácido palmítico (9% a 30%), ácido oleico (38% a 55%) e o ácido linoleico (11% a 30%) [43]. A gestão dos óleos alimentares usados levanta alguns problemas ambientais ao nível da sua eliminação, pois a sua descarga origina contaminação indevida e ilegal da água e dos solos [3]. O nível de impurezas presentes na matéria-prima é inferior a 2% [43]. O preço dos óleos alimentares usados é de 200 USD/Ton [44].

A importância da escolha da matéria-prima a utilizar no processo de produção de biodiesel é fundamental para aferir o preço final do biodiesel produzido.

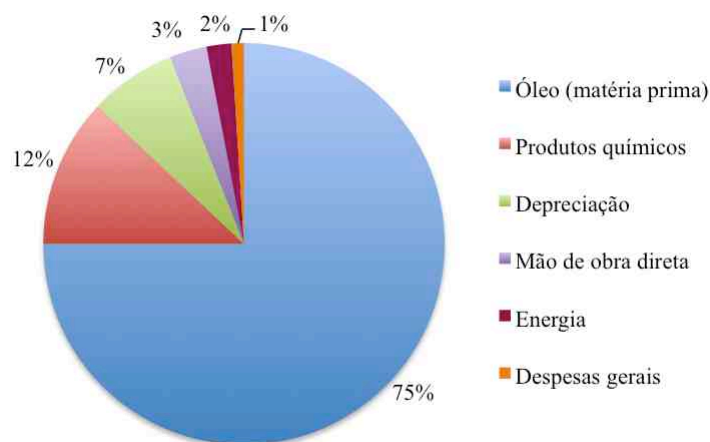


Figura 1.6 – Representação percentual dos diversos factores de produção de biodiesel que influenciam o seu custo final (adaptado de [1]).

A análise dos factores que influenciam o custo de produção (ver Figura 1.6), indica que o custo da matéria-prima é a parcela com maior importância para aferir o custo final do biodiesel. Desta forma, a utilização de matérias de primeira geração origina que 70-95 % do custo final de biodiesel seja derivado do preço da matéria-prima [1,3,45], enquanto no caso do uso de matérias-primas de segunda geração existe um potencial de redução de 60-90 % no custo final da produção de biodiesel [3,13].

O preço final do biodiesel é superior relativamente ao preço do diesel comercial. Usualmente o biodiesel apresenta um custo de 0,5 US\$/litro, enquanto que o diesel proveniente da indústria petroquímica apresenta um custo de 0,35 US\$/litro. Por exemplo, o biodiesel produzido a partir de óleo de soja, apresenta um custo de 0,7 US\$/litro, pois o óleo de soja refinado utilizado como matéria-prima apresenta um custo de 0,54 US\$/litro [3].

Ao nível dos óleos não alimentares é necessário realizar a distinção entre os óleos vegetais obtidos a partir da exploração de plantas vegetais e os óleos não alimentares obtidos a partir de resíduos resultantes da atividade da indústria agrícola, pecuária e alimentar. Desta forma, de acordo com os exemplos apresentados na Tabela 1.3, verifica-se que o óleo de *Jatropha* e de *Karanja* são obtidos a partir de plantas vegetais, enquanto que o óleo obtido a partir do farelo de arroz, da gordura animal (WAF) e dos óleos alimentares usados (WCO) são resultantes do aproveitamento de resíduos.

No caso da utilização de matérias-primas de segunda geração para de produção de biodiesel verifica-se que o custo do biodiesel situa-se entre 0,4-0,5 US\$/litro. Por exemplo, o biodiesel produzido a partir de gordura amarela, apresenta um custo de 0,4 US\$/litro, pois a gordura amarela utilizada como matéria-prima apresenta apenas um custo de 0,14-0,32 US\$/litro [3].

As matérias-primas de segunda geração, principalmente os óleos vegetais não alimentares, apresentam algumas vantagens, tais como: a eliminação da competição entre a produção de biodiesel e a indústria alimentar, a capacidade de serem cultivados em terrenos degradados (sem interferência com a indústria agrícola) e uma eficiência na conversão para a produção biodiesel comparável com os óleos vegetais alimentares em termos de qualidade e quantidade. Mas mesmo assim, ainda não são a matéria-prima mais viável para a produção de biodiesel pois apresentam as seguintes desvantagens: sem uma cultura intensiva apenas existe matéria-prima de qualidade por períodos limitados de tempo, não existem mercados confiáveis e estabelecidos para a sua comercialização, a falta de tecnologias para o processamento da matéria-prima após a colheita e a existência de um grande fosso entre o verdadeiro potencial de produção e a realidade (elevada dispersão dos locais das plantações) [36,45].

Desta forma, analisando a Tabela 1.3, verifica-se que a melhor hipótese ao nível das matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos não alimentares resultantes do aproveitamento de resíduos. Dentro desta categoria, a matéria-prima para o processo de produção deve ser escolhida com base nos seguintes critérios: baixo teor de ácidos gordos livres (FFA), reduzida percentagem de humidade, preço da matéria-prima, a sua abundância e apresentar significativas vantagens a nível ambiental. Logo, de acordo com estes critérios a matéria-prima de eleição para a produção de biodiesel será os óleos alimentares usados (WCO) [3,45].

A produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados apresenta alguns desafios ao nível dos processos convencionais de produção, pois o elevado teor em ácidos gordos livres (FFA) e a presença de algum teor em água afectam o rendimento e a qualidade do biodiesel produzido.

1.3 Biodiesel: reacções, catálise e processos de produção

O biodiesel pode ser utilizado no seu estado puro em motores diesel ou misturado juntamente com diesel em diferentes percentagens, usualmente as misturas de biodiesel e diesel são indicadas por “Bx”, em que “x” representa a percentagem de biodiesel presente no combustível [10,16].

O biodiesel é constituído por FAME (“*fatty acid methyl esters*”) através de reacções de transesterificação dos triglicéridos ou de esterificação de FFA (“*free fatty acids*”), na presença de metanol e de um catalisador ácido ou básico (ver Figura 1.7) [10].

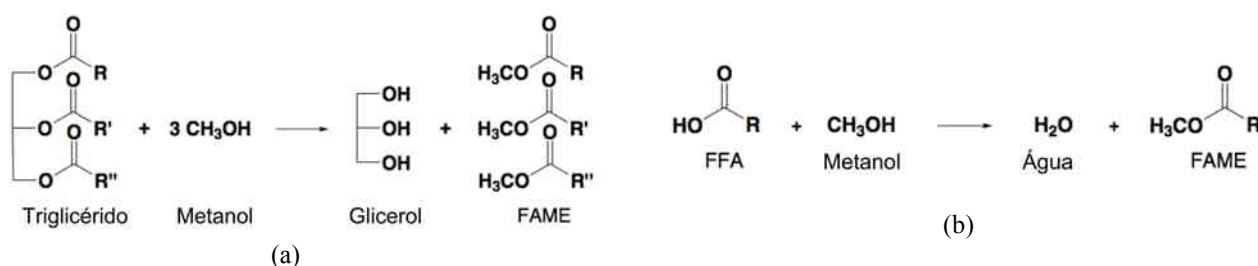


Figura 1.7 – (a) Representação da reacção de transesterificação de triglicéridos (adaptado de [46]).

(b) Representação da reacção de esterificação de ácidos gordos livres (FFA) (adaptado de [46]).

A produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados (WCO) pode ser realizada com base em diferentes métodos de produção que diferem entre si ao nível do tipo de catalisador utilizado, pois a escolha do catalisador para o processo é um parâmetro importante para a diminuição do custo de produção de biodiesel [47]. Os principais catalisadores para a produção de biodiesel podem ser divididos em duas categorias: catalisadores homogéneos e catalisadores heterogéneos [6].

1.3.1 Catálise homogénea: desafios e problemas

Os atuais processos de produção de biodiesel com base em catálise homogénea estão otimizados para obter elevados rendimentos com a utilização de matérias-primas de primeira geração, logo apresentam grandes desvantagens no processamento de matérias-primas de segunda geração com reduzido custo, elevados teores em FFA e níveis residuais de humidade [41,47].

Consoante o tipo de catalisador utilizado a nível industrial, as principais tecnologias de produção de biodiesel por catálise homogénea podem ser separadas em duas categorias: catálise básica e catálise ácida [43,47].

O processo de produção através de catálise homogénea básica é a tecnologia mais convencional para a produção de biodiesel e consiste na utilização de catalisadores básicos homogéneos de baixo custo (ex: NaOH ou KOH) na transesterificação dos triglicéridos [43]. O processo de produção de biodiesel com base em catálise homogénea básica é o mais utilizado nas indústrias devido aos seguintes factores: condições moderadas de operação (baixas temperaturas e

pressões), reduzida carga de catalisador, elevadas conversões com baixo tempo de reacção e a elevada atividade catalítica (ver Figura 1.8) [46,47].

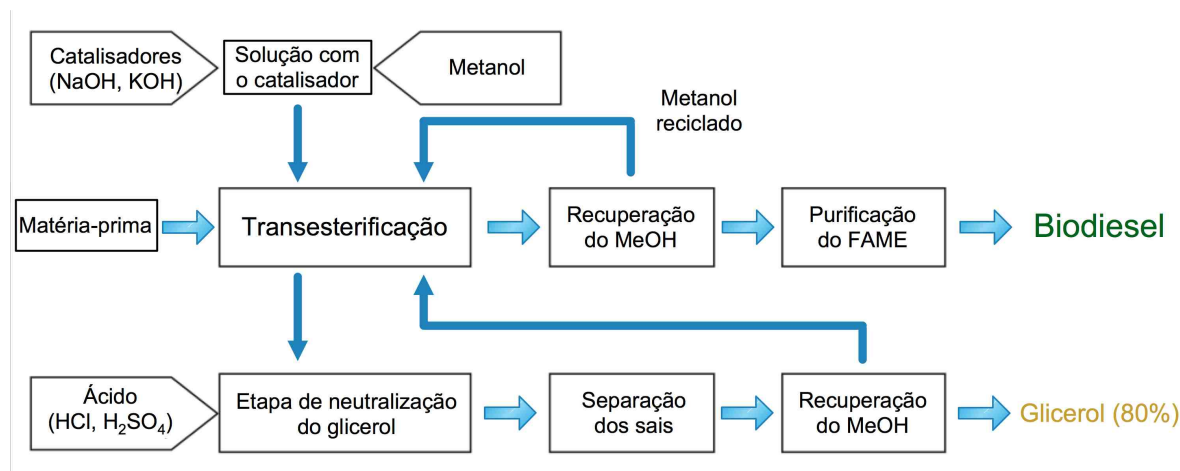


Figura 1.8 – Esquema geral do processo de produção de biodiesel através de catálise homogénea básica (adaptado de [43]).

No entanto, a produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados (WCO) através de um processo de produção alcalina apresenta uma elevada sensibilidade à presença de ácidos gordos livres (FFA) e de água nas matérias-primas, pois os FFA originam a formação de sabões resultantes da reacção de saponificação com o catalisador (ver Figura 1.9) enquanto que a água origina a hidrólise dos triglicéridos e dos esteres com a consequente formação de mais ácidos gordos livres (FFA) (ver Figura 1.10) [6,10,43,47,49,50].

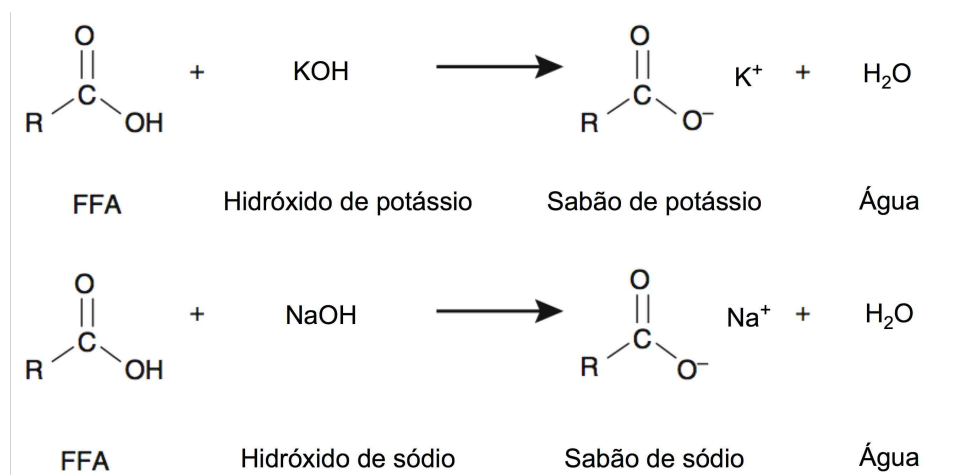


Figura 1.9 – Principais reacções de saponificação entre o catalisador básico e os ácidos gordos livres (FFA) (adaptado de [49]).

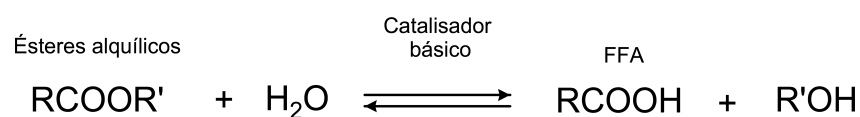


Figura 1.10 – Principal reacção de hidrólise dos ésteres para a formação de ácidos gordos livres (FFA) (adaptado de [47]).

A ocorrência de reacções de saponificação e de hidrólise originam uma redução substancial da eficiência do catalisador e consequentemente a diminuição do rendimento da produção do biodiesel. Além disso, a formação de sabões causa dificuldades de separação e purificação do glicerol produzido durante a reacção de transesterificação alcalina [6,51].

A resolução dos problemas resultantes da produção de biodiesel com base na catálise homogénea alcalina, pode ser minimizada através da utilização de métodos de pré-tratamento das matérias-primas com elevados níveis de FFA (WCO), tais como: cromatografia em coluna [2,6], filtração a vácuo [2,6], neutralização dos FFA por refinação alcalina [17] e da remoção da água por destilação sob vácuo. O processo de neutralização dos FFA por refinação alcalina resulta na utilização de uma solução NaOH (12% w/w) para neutralizar os FFA e precipitar os fosfatídeos, em seguida é realizada uma centrifugação da mistura para eliminar a fase aquosa contendo água, sabão e os fosfatídeos precipitados [17]. Mesmo assim, os processos de pré-tratamento originam a formação de efluentes residuais, a possibilidade de degradação da matéria-prima a altas temperaturas, a utilização de elevadas quantidades de solventes e um aumento substancial de custos do processo de produção do biodiesel [6,17].

Desta forma, o processo de produção do biodiesel com base na catálise homogénea alcalina torna-se menos lucrativo, sendo necessária a sua substituição por processos de produção de biodiesel através de catálise ácida.

No processo de catálise ácida, são utilizados catalisadores ácidos homogéneos, tais como: H_2SO_4 , HCl , BF_3 ou H_3PO_4 . Este processo é o mais adequado para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas que apresentam elevados níveis de FFA, pois não existem reacções de saponificação e os triglicéridos juntamente com os FFA são convertidos em ésteres a partir de reacções de transesterificação e esterificação, respectivamente [17,43,47].

No entanto, apesar das vantagens do processo de produção de biodiesel a partir de catalisadores homogéneos ácidos, verifica-se que a nível operacional é mais oneroso, complexo e menos seguro. O processo requer uma temperatura e pressão mais elevada [17,43,47,50,51], um maior tempo reaccional [6,17,47,48,50-52], um reactor resistente à corrosão do ácido [6,17,47,48,50,51], e um maior número de operações de neutralização que consequentemente exigem a necessidade de tratamento dos efluentes residuais [47,48,50,51].

Além disso, existe a formação de produtos secundários, sendo que a presença de água na matéria-prima afecta o rendimento do catalisador ácido, originando a necessidade de utilizar um maior excesso de metanol e maiores cargas de catalisador visto que a velocidade de reacção diminui consideravelmente [32,43,47,50-52]. O aumento da concentração de água origina uma acumulação de moléculas de água nos centros catalíticos do ácido reduzindo o seu contacto com as moléculas de óleo hidrofóbicas [43,50].

Ao nível da catálise homogénea ainda existe a possibilidade da utilização de um processo industrial com dois estágios separados: um para a esterificação ácida dos FFA e outro para a

transesterificação básica dos triglicéridos, mas este tipo de processo origina um aumento dos custos de produção de biodiesel visto que existe a necessidade de utilizar mais etapas de separação [48].

Na generalidade, a aplicação da catálise homogénea na produção de biodiesel não permite a recuperação do catalisador, apresenta vários processos tecnológicos para o pré-tratamento das matérias-primas e necessita de etapas para a purificação do glicerol e biodiesel e para a remoção do catalisador. Logo, a nível industrial os processos de produção de biodiesel com base em catálise homogénea não se encontram preparados e otimizados para a utilização de matérias-primas de menor custo como o caso dos óleos alimentares usados (WCO) [50].

1.3.2 Catálise heterogénea: desafios e oportunidades

Ao nível da produção de biodiesel, a utilização de catalisadores heterogéneos é um importante avanço tecnológico para superar alguns dos principais problemas associados com a catálise homogénea no processamento de matérias-primas de menor custo (ex: WCO). Além disso, a catálise heterogénea associada aos processos de produção de biodiesel poderia resultar, numa simplificação do processo, numa redução do impacto ambiental, na utilização de processos de separação mais económicos e na redução da carga de efluentes contendo água no processo [10,32].

Nos últimos tempos, a investigação ao nível dos catalisadores heterogéneos tem sido cada vez mais intensa e ampla, no sentido de encontrar um catalisador que permita ser utilizado num processo mais económico de produção de biodiesel. A avaliação económica comparando catálise heterogénea com a catálise homogénea para a produção de biodiesel, revela que a utilização da catálise heterogénea permite uma redução dos custos de operação por Ton de biodiesel [47]. Além disto, os processos de produção com base em catálise heterogénea poderão permitir obter biodiesel e glicerina com elevada pureza, utilizando um catalisador de baixo custo [47]. A utilização de catalisadores heterogéneos possibilitaria também, a produção de biodiesel através de processos contínuos realizados, por exemplo, em reactores de leito fixo [48,49].

Os catalisadores heterogéneos para a produção de biodiesel podem ser separados, consoante o tipo de catálise, nas seguintes categorias: básica, ácida e enzimática [53].

A escolha do catalisador para o processo de produção de biodiesel deve ser focada nos seguintes parâmetros: a porosidade dos diferentes suportes do catalisador, o rácio molar entre o metanol e o óleo, a carga de catalisador, o tempo de reacção, a temperatura/pressão da reacção, a estabilidade do catalisador e a sua capacidade de reutilização [6,32].

Ao nível da catálise básica, os óxidos de metais alcalinos têm sido considerados a melhor hipótese para a produção de biodiesel, entre os quais: o óxido de cálcio (CaO), óxido de estrôncio (SrO), óxido de bário (BaO) e óxido de magnésio (MgO). Dentro do grupo dos óxidos de metais alcalinos, o óxido de cálcio (CaO) tem sido considerado o melhor catalisador para o processo de

produção de biodiesel a partir de matérias-primas de primeira geração pois apresenta uma elevada força básica, um baixo custo de produção e uma elevada disponibilidade [49].

No entanto, o CaO não pode ser utilizado para produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevado valor de FFA e com teor em água, senão ocorrem reacções de saponificação que reduzem a eficiência catalítica, dificultam a separação e reutilização do catalisador. Ainda se verifica a formação de géis que dificultam o processo de separação do glicerol, ou seja, existem dificuldades na obtenção de glicerol com elevada pureza [17,50,51].

Além disso, a lixiviação do CaO na mistura reaccional origina a presença de iões metálicos no biodiesel que devem ser removidos através da lavagem com água, o que implica a introdução de processos de purificação e o aumento do custo de produção do biodiesel [47,48]. Por exemplo, o rendimento na produção de FAME a partir de óleos alimentares usados com 2,6% em FFA diminui para 66% quando se utiliza como catalisador o CaO. Aliás, a transesterificação de óleo de *jatropha* com CaO como catalisador da reacção origina um rendimento de 18% com a formação de elevadas quantidades de sabão devido á presença de FFA [32,48,54].

Desta forma, para a produção de biodiesel com base em matérias-primas de baixo custo como o caso dos óleos alimentares usados (WCO), será necessário optar por catalisadores heterógenos ácidos que permitam a realização das reacções de transesterificação dos triglicéridos e de esterificação dos FFA em simultâneo (ver Figura 1.11) [6,10,55].

A utilização de catalisadores heterogéneos ácidos no processo de produção de biodiesel é uma área que recentemente tem sido explorada com grande atividade ao nível da investigação, visto que experimentalmente durante muito tempo tem sido ignorada devido às expectativas pessimistas ao nível da velocidade de reacção e da realização de reacções secundárias indesejadas [32,50,56]. Desta forma, os catalisadores heterogéneos ácidos são os catalisadores mais promissores para a produção de biodiesel, sendo que existe uma expectativa que consigam dominar o mercado comercial das indústrias de biodiesel nos próximos anos [17].

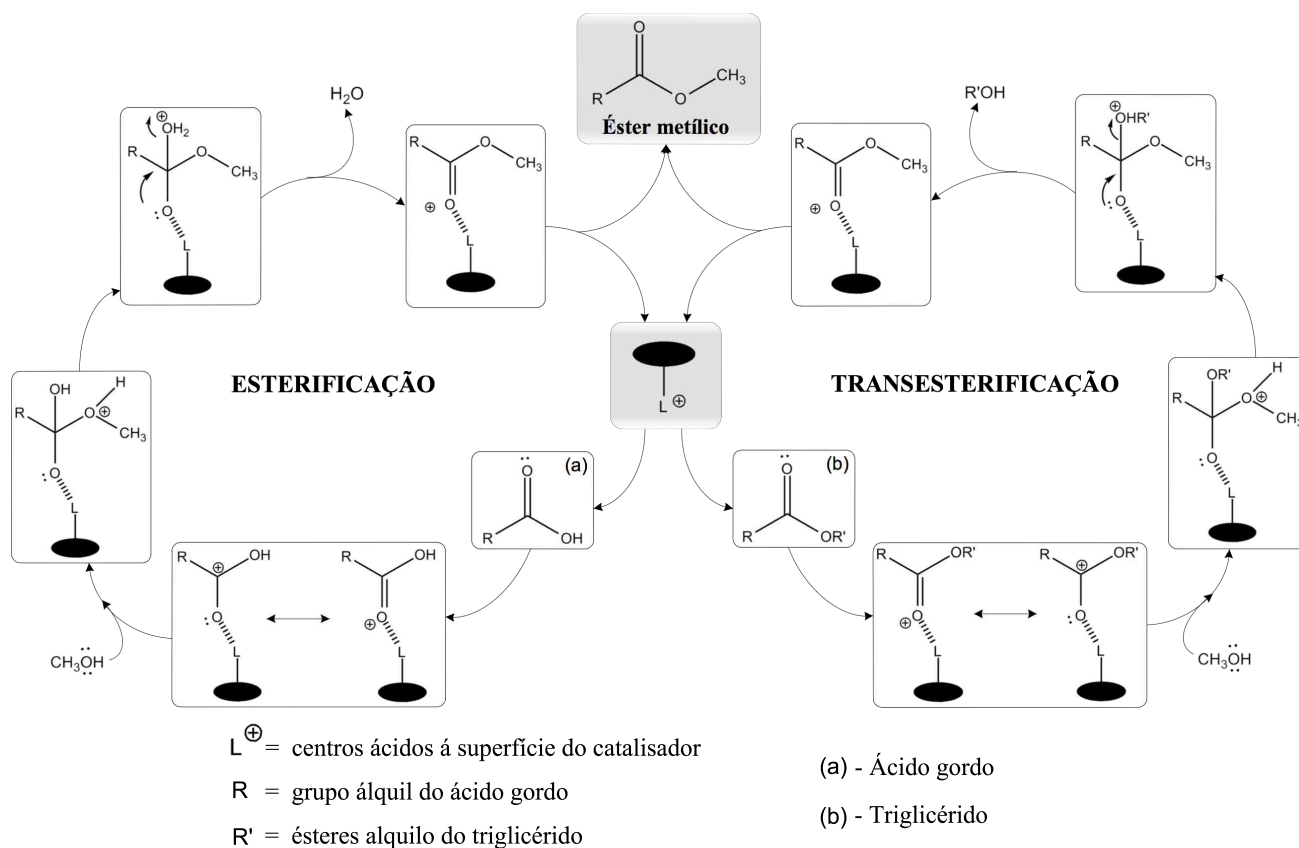


Figura 1.11 – Mecanismo reaccional para a transesterificação e esterificação através de catálise ácida heterogênea (adaptado de [17]).

A produção de biodiesel com base num catalisador heterogêneo ácido permite a utilização de matérias-primas de reduzido custo (ex: WCO) com as seguintes vantagens: tolerância relativamente ao elevado teor em FFA [6,17,47,48,51,57] e consequente eliminação da necessidade de pré-tratamentos da matéria-prima [43], a minimização dos custos de produção [57] e a diminuição do efeito de corrosão [6]. Além, da capacidade de reutilização do catalisador ácido que usualmente apresenta longo tempo de vida [6,48,51], existe uma redução e simplificação dos processos de separação e purificação (ver Figura 1.12) [43,47,48,51].

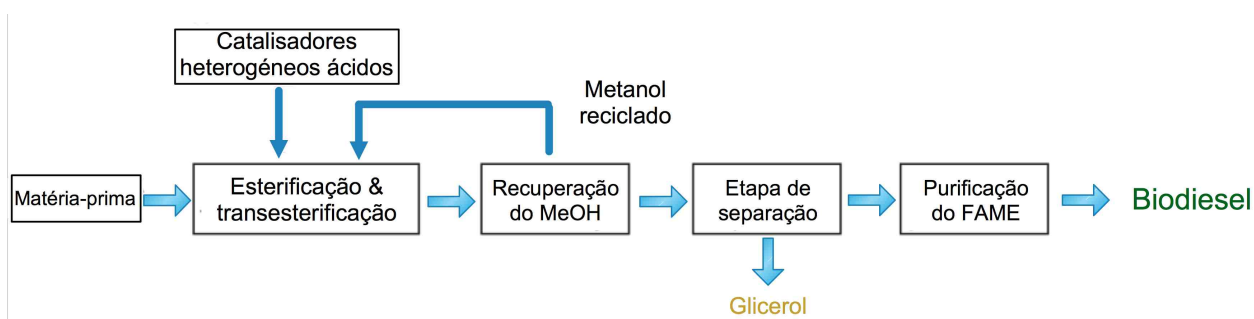


Figura 1.12 – Esquema do processo de produção de biodiesel com catalisadores heterogêneos ácidos (adaptado de [43]).

Além disso, o glicerol obtido não se encontra contaminado com sais inorgânicos resultante da neutralização do catalisador (em processos alcalinos ou catalisada por ácidos homogêneos), permitindo assim uma fácil comercialização e um aumento da rentabilidade do processo global. Como consequência adicional, este procedimento também minimiza a formação de efluentes residuais, sendo portanto um processo mais ecológico [43].

Na catálise heterogênea ácida para a produção de biodiesel tem sido desenvolvidos vários tipos de catalisadores, tais como: resinas sulfônicas de troca iônica (resinas Amberlyst, resinas Nafion e resinas EBD), sílicas mesoporosas sulfonadas (PrSO₃-SBA-15 e PrSO₃H-KIT-6) e catalisadores heteropoliácidos (com a estrutura de Keggin: H_nXW₁₂O₄₀ e com a estrutura de Wells-Dawson: H_nX₂W₁₈O₆₂) (HPAs) [58,59]. As principais vantagens e desvantagens de cada classe de catalisadores heterogêneos ácidos no processo de transesterificação dos triglicéridos e de esterificação dos FFA é apresentada nas seguintes tabelas: Tabela 1.4., Tabela 1.5 e Tabela 1.6.

Tabela 1.4 – Principais vantagens e desvantagens das resinas de troca iônica na catálise heterogênea ácida.

Resinas sulfônicas de troca iônica	
Vantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Elevada disponibilidade destes catalisadores a baixo custo (ex: Amberlyst-15) [49,58]. • Elevadas cargas de grupos sulfônicos ácidos presentes nas resinas de poliestireno [58]. • Consoante a matéria-prima e as condições de operação existe a possibilidade de obter rendimentos entre 85,5% e 97,1% nas reacções esterificação [58]. 	
Desvantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência na realização das reacções de esterificação dos FFA e transesterificação dos TG, apenas com elevadas temperaturas (150 - 200°C) devido á reduzida atividade catalítica [17,48]. • Desativação do catalisador devido á contaminação com iões presentes no óleo [58,59]. • Diminuição da atividade catalítica nas reacções de esterificação de FFA devido á interferência da água produzida na reacção com o inchamento da resina [48,58,59]. • Diminuição da velocidade de reacção com o aumento da cadeia de carbonos do ácido utilizado no processo de esterificação, devido a limitações difusionais e ao processo de adsorção [58,60]. • Fraca estabilidade do catalisador a elevadas temperaturas (>140°C) [17,60]. 	

Tabela 1.5 – Principais vantagens e desvantagens das sílicas mesoporosas sulfonadas na catálise heterogénea ácida.

Sílicas mesoporosas sulfonadas	
Vantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência na realização das reacções de esterificação dos FFA e transesterificação dos TG, em condições moderadas de operação ($T \sim 60^{\circ}\text{C}$ a 85°C, $P \sim 1 \text{ atm}$) [17,58]. • Os catalisadores apresentam uma elevada área superficial, distribuição uniforme do tamanho do poro e um elevado volume do poro [58]. • Possibilidade de ajustar a dimensão do tamanho e da estrutura ordenada dos poros, de forma a minimizar as limitações difusionais [48,58]. • Capacidade de esterificação dos FFA com longas cadeias de carbonos [58]. • Possibilidade de aumentar a selectividade do catalisador para a exclusão de moléculas que possam inibir a aproximação de reagentes aos centros activos de $-\text{SO}_3\text{H}$ (ex: incorporação de grupos orgânicos hidrofóbicos para diminuir a interferência da água e do glicerol nas reacções de esterificação e transesterificação, respectivamente) [58,60]. 	
Desvantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Consoante a matéria-prima e as condições de operação existe a possibilidade de obter rendimentos das reacções de esterificação entre 55% e 88% [58]. • Problemas de desativação dos centros activos do catalisador resultantes da acumulação de compostos orgânicos na superfície do catalisador [48,58]. • Diminuição da concentração dos centros activos ácidos, devido à adsorção de água durante as reacções de esterificação (ex: SBA-15) [17]. • As limitações difusionais são o passo limitante nas reacções de esterificação dos FFA com longas cadeias de carbono [60]. • Diminuição da atividade catalítica por lixiviação dos grupos sulfónicos no meio reaccional ao fim de vários ciclos de utilização do catalisador [17,48,58]. 	

Tabela 1.6 – Principais vantagens e desvantagens dos heteropoliácidos na catálise heterogênea ácida.

Heteropoliácidos
Vantagens
<ul style="list-style-type: none">• Os catalisadores são uma alternativa economicamente viável e ambientalmente favorável aos convencionais catalisadores ácidos [58,59].• Apresentam uma forte acidez de Brønsted, alta mobilidade do próton, reduzida toxicidade e boa estabilidade [49,58,59].• Apresentam uma elevada força ácida quando comparada com H_2SO_4 nas reações de transesterificação [58].• Boa tolerância relativamente à presença de FFAs nas matérias-primas para a produção de biodiesel [59].• Consoante a matéria-prima e as condições de operação existe a possibilidade de obter rendimentos das reações de esterificação entre 87% e 97% [58].
Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">• Eficiência na realização das reações de esterificação dos FFA e transesterificação dos TG, em condições agressivas de operação ($T \sim 60^\circ\text{C}$ a 200°C, $P \sim 1$ a 40 atm) [17,58].• Dificuldades na recuperação e reutilização do catalisador devido à elevada solubilidade em meios reacionais polares [17,58,59].• A área de superfície específica dos HPAs mais comuns é extremamente pequena [17,58].• Diminuição da atividade do catalisador em reações de esterificação, devido à inibição na presença de água [49].• Necessidade de imobilização dos HPAs em suportes orgânicos ou inorgânicos mesoporosos [58].

Recentemente, ao nível da catálise heterogênea para a produção de biodiesel, tem sido mencionada a utilização de lipases (enzimas) imobilizadas para o processo de transesterificação e esterificação das matérias-primas [6]. O processo de catálise enzimática apresenta as seguintes vantagens: elevados rendimentos em condições moderadas de operação [6,10,53,61]; não existe interferência na atividade catalítica devido à presença de FFA e água em matérias-primas de baixo custo [10,51,53,55]; facilidade de recuperação e reutilização [10,61]; redução dos processos de separação, visto que não existe a formação de sabões [6,10,51,53,61]; e o reduzido impacto ambiental e energético [10,32,53].

No entanto, o elevado custo das enzimas imobilizadas (ex: Novozym 435, Lipozyme TLIM e Lipozyme RMIM) [10,51,53,61], as dificuldades técnicas de scale-up para aplicação industrial [51,52], a necessidade de utilização de co-solventes para reduzir a inibição da enzima na presença do

metanol [51,52,53], a desativação enzimática do catalisador devido à baixa solubilidade do glicerol no meio reaccional [52] e a reduzida velocidade de reacção [51,61] tornam esta opção praticamente inviável a nível económico e industrial para o processo de produção de biodiesel.

Desta forma, os catalisadores heterogéneos ácidos continuam a ser a opção mais viável para o processo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo (ex: WCO).

O catalisador heterogéneo ácido ideal para as reacções de esterificação e transesterificação deve apresentar as seguintes características: um sistema de interconectado de poros largos para reduzir as limitações difusionais [10,32,48,60], uma moderada/elevada concentração de centros activos fortemente ácidos [32,48,60], uma estabilidade térmica dos centros activos [10], a possibilidade de realizar as reacções em condições moderadas a nível de temperatura e pressão [10] e uma superfície externa hidrofóbica para permitir a resistência à presença de água na matéria-prima [10,32,48,60].

Com base na análise das Tabelas 1.4 a 1.6, verifica-se que apesar dos baixos rendimentos as sílicas mesoporosas sulfonadas apresentam um elevado potencial para a produção de biodiesel através de reacções de esterificação dos FFA, pois as qualidades intrínsecas do catalisador podem ser ajustadas durante o processo de síntese e a maioria das desvantagens apresentadas podem ser ultrapassadas através da escolha adequada de uma tecnologia de produção de biodiesel.

As sílicas mesoporosas sulfonadas, como catalisadores ácidos, apresentam as seguintes características: uma elevada área superficial, uma uniformidade nas elevadas dimensões dos poros, uma estabilidade térmica elevada, uma boa acessibilidade aos centros ácidos de Brønsted e uma capacidade de controlar o balanço hidrofílico/hidrofóbico da superfície do catalisador. A nível laboratorial, estes catalisadores ácidos mesoporosos têm mostrado um excelente desempenho catalítico na síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais com elevado teor em FFA, dando altos rendimentos de FAME a temperaturas relativamente moderadas [43].

Ao nível das sílicas mesoporosas sulfonadas, o SBA-15 funcionalizado com grupos $-SO_3H$ tem sido extensivamente explorado na literatura como catalisador para as reacções transesterificação e esterificação de matérias-primas de baixa qualidade e com elevados níveis de FFA, apresentando elevados rendimentos na produção de FAME e valores de TOF^(*) (*“turn over frequency”*) mais elevados relativamente às resinas de troca iónica (ex: Amberlyst) no processo de esterificação do ácido palmítico [47,55,56,61-65].

A estrutura mesoporosa do SBA-15, quando utilizada em processos de esterificação de ácidos gordos livres (FFA), origina problemas difusionais das moléculas de FFA com longas cadeias de carbono (ex: ácido palmítico) e consequentemente baixos valores de TOF devido à inexistência de interligação entre os poros (ver Figura 1.16) [56,66].

Desta forma, para as reacções de esterificação de ácidos gordos livres (FFA) a substituição das sílicas SBA-15 por sílicas KIT-6 funcionalizadas com grupos sulfónicos (ex: $PrSO_3H$ -KIT-6)

(*) Nas reacções catalíticas, o valor de TOF representa o número de vezes que uma reacção catalítica ocorre, ou seja, corresponde à quantidade de produto obtido por unidade de tempo, dividida pela quantidade de centros activos do catalisador.

apresenta as seguintes vantagens: melhoria na velocidade de difusão de moléculas de FFA com longas cadeias de carbono (ex: ácido palmítico) devido á presença de poros com maiores dimensões e a existência de uma estrutura tridimensional (3-D) cúbica $Ia\bar{3}d$, onde a interconectividade entre os poros permite uma acessibilidade mais rápida das cadeia de FFA aos centros activos ácidos do catalisador (ver Figura 1.13) [66-70].

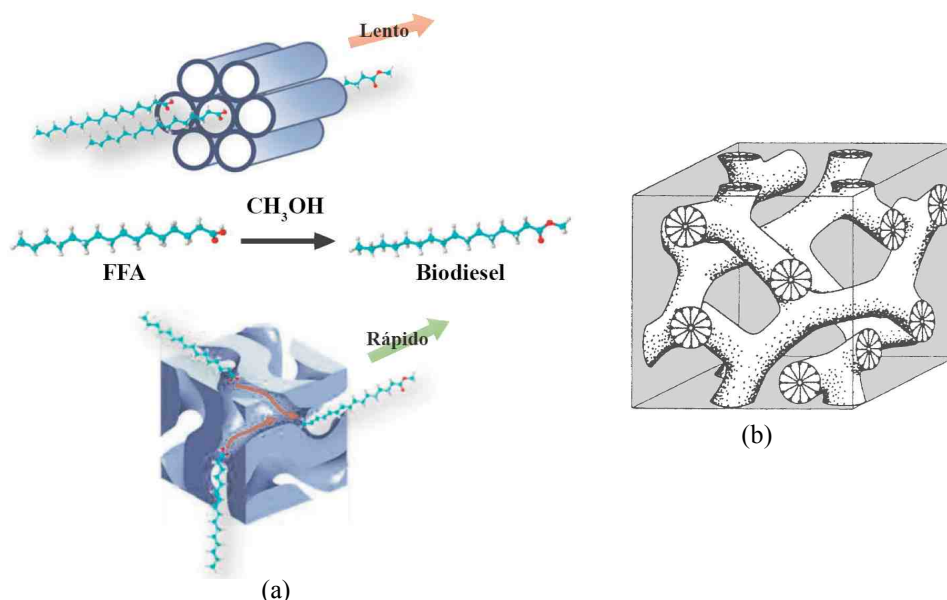


Figura 1.13 – (a) Representação esquemática entre os catalisadores de sílicas mesoporosas sulfonadas de KIT-6 e de SBA-15 na síntese de biodiesel via esterificação de FFA com metanol (adaptado de [66]). (b) Representação da estrutura tridimensional cúbica $Ia\bar{3}d$ do KIT-6 (adaptado de [70])

Em suma, os recentes desenvolvimentos de ajuste da estrutura e funcionalização da superfície de sílicas com grupos sulfónicos, originaram uma nova geração de catalisadores ácidos sólidos, adequados para a esterificação de FFA de cadeia curta e longa com metanol, sob moderadas condições de reacção [56].

Desta forma, dada a escassez de informação na literatura sobre a utilização de catalisadores ácidos do tipo $PrSO_3H$ -KIT-6 em reacções de esterificação, é explorada neste trabalho a utilização do catalisador $PrSO_3H$ -KIT-6 na reacção de esterificação do ácido palmítico. Neste caso é utilizado o ácido palmítico, pois é um dos ácidos gordos livres (FFA) de cadeia longa, presente em maior percentagem em matérias-primas de segunda geração, para a produção de biodiesel [55].

Mesmo assim, as tecnologias convencionais para a produção de biodiesel não permitem ultrapassar as principais desvantagens na utilização de catalisadores heterogéneos ácidos nas reacções de transesterificação e esterificação dos TG e FFA, respectivamente. Os factores desfavoráveis associados á catálise heterogénea ácida são: as elevadas temperaturas de reacção, o excesso de metanol, o longo tempo de reacção e o elevado custo energético [17,50,51]. A diminuição ou eliminação do impacto destes factores na produção de biodiesel pode ser alcançada pela utilização de tecnologias alternativas para a produção de biodiesel.

Ao nível das reacções de esterificação dos FFA, a água que é formada como produto da reacção interfere negativamente com a atividade do catalisador ácido sólido, pelos seguintes factores: o carácter hidrofílico dos centros activos ácidos pode originar uma acumulação de moléculas de água na sua vizinhança, impossibilitando o contacto das moléculas com algum carácter hidrofóbico; e o aumento da concentração de água no meio reaccional pode originar a formação de aglomerados ricos em moléculas de água à volta do protão do centro activo, criando assim um efeito inibitório do catalisador sólido ácido com consequente a diminuição da velocidade da reacção [43,60]. Desta forma, o processo ideal para a produção de biodiesel a partir de FFA deve permitir a separação da água do meio reaccional ao mesmo tempo que é realizada a esterificação dos FFA na presença de um catalisador heterogéneo ácido.

1.4 Tecnologias alternativas de produção de biodiesel

A produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade (ex: WCO) necessita do desenvolvimento de tecnologias que permitam a nível industrial processos de produção que apresentem uma maior eficiência, menores impactos ambientais e a obtenção de glicerol de elevada pureza [10].

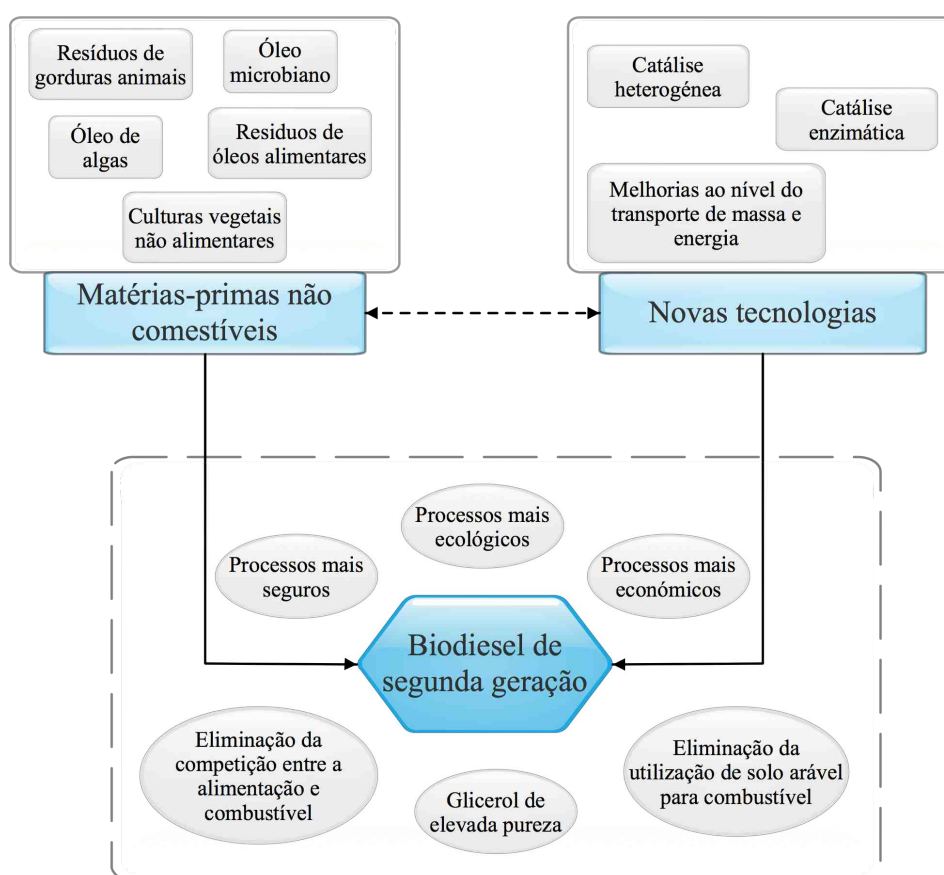


Figura 1.14 – Esquema que representa a interligação dos diversos factores para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de biodiesel (adaptado de [10]).

Apesar das notórias vantagens que a catálise heterogénea apresenta sobre os tradicionais processos de produção de biodiesel a partir de matérias-primas de segunda geração (ex: WCO), a miscibilidade das diferentes fases da mistura reaccional e as limitações de transferência de massa e de energia, apresentam-se como os principais desafios a ultrapassar por novas tecnologias de produção (ver Figura 1.14) [43,48]. Além disso, os processos convencionais de biodiesel, com catálise homogénea ou catálise heterogénea, ainda apresentam condições de operação extremas, principalmente a utilização de elevadas temperaturas e excesso de metanol para deslocar o equilíbrio da reacção (esterificação ou transesterificação) no sentido da produção de FAME [49].

Desta forma, no sentido da optimização da eficiência e da sustentabilidade do processo de produção de biodiesel, têm sido desenvolvidos processos que utilizam as seguintes tecnologias: reactores de membrana, adsorção reactiva, destilação reactiva, reactor de fluxo oscilatório e processos que utilizam irradiações com ultrassons ou microondas [49].

Os processos de produção de esterificação de FFAs que utilizam irradiações com ultrassons ou microondas permitem a utilização da catálise heterogénea e homogénea com reduzidas razões molares entre metanol e óleo, baixas temperaturas de operação e elevadas velocidades de reacção [10,32,71]. No entanto, estes processos apresentam alguns problemas de segurança e de scale-up para a sua aplicação a nível industrial, pois utilizam grandes cargas de catalisador que originam elevados custos e impactos ambientais ao nível dos processos de separação dos produtos da reacção [43,49,59]. Por fim, este tipo de tecnologias de produção, não integra dentro do processo catalítico um mecanismo de separação contínua dos produtos da reacção da mistura reaccional.

Entre os processos tecnológicos mencionados anteriormente, as principais tecnologias que permitem um processo de produção contínua e com a simultânea separação dos produtos da reacção são: a destilação reactiva e os reactores de membrana.

O processo de destilação reactiva é uma tecnologia química que permite combinar o processo reaccional com a separação do produto numa única unidade industrial. Esta tecnologia quando aplicada na produção de biodiesel por esterificação e transesterificação (ex: WCO) permite a utilização de catálise heterogénea (ex: heteropoliácidos) com elevados rendimentos, reduzidos tempos de reacção, baixas temperaturas de alimentação, recuperação contínua do metanol e a remoção da limitação da conversão de equilíbrio da reacção química [49,71,72]. Mesmo assim, é necessária uma avaliação económica do processo visto que existe aumento substancial dos custos de operação e além disso deve ser realizada uma optimização energética do processo para aumentar a sua sustentabilidade [2].

Desta forma, a produção de biodiesel a partir de reactores de membranas com pervaporação simultânea possibilita a utilização de catálise heterogénea nos processos de esterificação com as seguintes vantagens: utilização de condições moderadas de operação e a eliminação dos convencionais processos de purificação e separação, cuja a existência aumenta os custos de produção em 60-80% e reduz o próprio rendimento em biodiesel puro. Este tipo de tecnologia de produção ainda apresenta a

capacidade de reutilização do metanol e a separação contínua da água produzida na reacção de esterificação dos FFAs [2,6,7]. Além disso, no reactor de membrana também é possível ajustar o tipo de membrana catalítica, por forma a conseguir aumentar a selectividade do processo (reduzir a ocorrência de reacções secundárias) e otimizar o processo de separação da água da mistura reaccional [7].

Relativamente às tecnologias baseadas na destilação reactiva para as reacções de esterificação dos FFAs, verifica-se que a utilização dos reactores de membrana catalítica com pervaporação simultânea apresenta as seguintes vantagens: o equilíbrio vapor-líquido dos compostos não regula o processo de separação, apenas existe uma mudança de fase do composto permeado com baixo consumo de energia e a possibilidade de realizar processo reaccional à temperatura óptima da reacção [73]. Logo, por comparação com a tecnologia de destilação reactiva, a utilização de reactores de membrana com pervaporação simultânea permite uma diminuição de 16 % do consumo de energia e de 30 % nos custos de produção [74].

Este trabalho pretende ser uma contribuição para a optimização de membranas catalíticas que possam ser utilizadas em reactor de membrana com pervaporação simultânea para permitir rendimentos mais elevados em processos de esterificação de FFA, pois os reactores de membrana catalítica com pervaporação simultânea são uma alternativa viável e economicamente mais sustentável [73].

1.4.1 Reactor de membrana catalítica com pervaporação simultânea

A reacção de esterificação de ácido gordos livres (FFA) na presença de metanol apresenta limitações termodinâmicas, pois a reacção tende para uma dada conversão de equilíbrio [75]. Desta forma, para diminuir o rácio de metanol/FFA e conseguir ao mesmo tempo aumentar a conversão da reacção reversível, é necessário remover um dos produtos da reacção para deslocar o equilíbrio no sentido da formação do produtos de reacção segundo o Principio de *Le Châtelier* [75]. No caso da reacção de esterificação, a remoção da água (produto da reacção) pode permitir em reactor de membrana com pervaporação simultânea a deslocação do equilíbrio da reacção e a eliminação da presença de água no biodiesel.

O processo de pervaporação resulta da combinação entre a permeação através da membrana e a evaporação de dado produto da reacção. Neste caso, o transporte de um componente específico através da membrana é induzido pela diferença de concentração entre a corrente de alimentação ao reactor e a corrente gasosa que é alimentada no lado do permeado da membrana [74,76]. Estes reactores são constituídos por dois compartimentos, separados fisicamente entre si pela membrana, sendo que num dos compartimentos circula a alimentação (fase líquida) e no outro a corrente gasosa (fase gasosa) [76,77].

Na aplicação do reactor de membrana catalítica com pervaporação simultânea para a reacção de esterificação de FFA, verifica-se a necessidade de remoção da água da mistura reaccional através de membranas com carácter hidrofílico e elevada selectividade para separação entre o metanol e a água. Neste processo, usualmente podem ser utilizadas membranas poliméricas como o caso do poli(álcool vinílico) ou o poli(ácido acrílico) [74].

A integração das funções de selectividade e catálise numa única membrana é um processo complicado, visto que para obter uma elevada selectividade para a separação da água é necessário que a difusividade de todos os componentes excepto a água na membrana seja reduzida. No entanto, para aumentar a eficiência e as propriedades catalíticas da membrana é necessário que a membrana permita uma elevada difusividade dos reagentes. Portanto, a melhor solução para o problema é a utilização de membranas poliméricas compósitas que consigam acomodar, em contacto físico, duas camadas distintas de diferentes materiais, cuja funcionalidade permite a optimização ao mesmo tempo do processo catalítico e do processo de separação (ver Figura 1.15) [74].

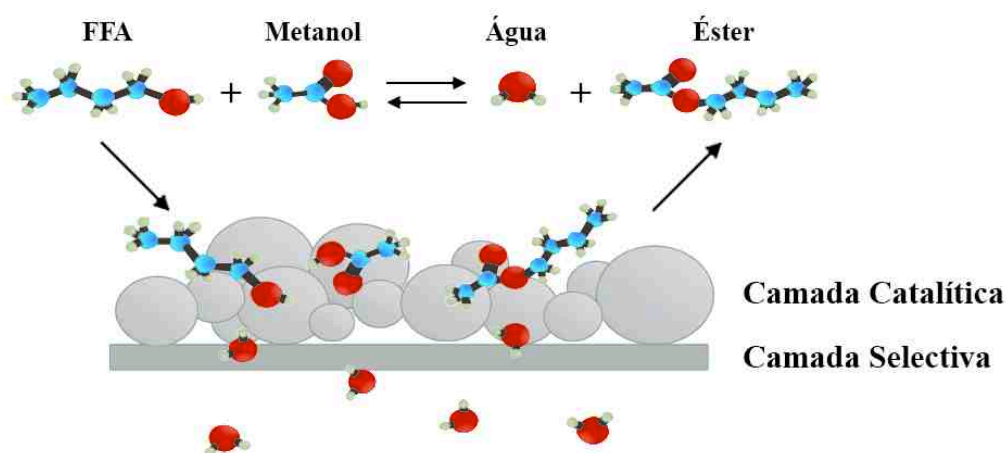


Figura 1.15 – Esquema que representa uma reacção de esterificação na presença de uma membrana catalítica compósita (adaptado de [74]).

No processo do reactor de membrana com pervaporação simultânea, o inchamento da membrana com água devido à elevada sorção da água pode causar um aumento na solubilidade e difusividade de outros componentes da mistura reaccional e com isso diminuir a selectividade da membrana. Desta forma, as membranas poliméricas catalíticas utilizadas neste processo, principalmente de álcool polivinílico, devem ser reticuladas para melhorara a sua estabilidade e selectividade [74].

Por fim, verifica-se que a escolha da membrana a utilizar no reactor de membrana com pervaporação acoplada é de extrema importância, pois apresenta uma grande influência no processo catalítico e de separação dos componentes [77]. Neste trabalho serão utilizadas membranas catalíticas compósitas de PVA/KIT-6 sulfonado reticuladas com diferentes reticulantes.

1.5 Membranas catalíticas compósitas de álcool polivinílico reticulado

Nas reacções de esterificação utilizando reactores de membrana catalítica com pervaporação simultânea, onde seletivamente a água é removida da mistura reaccional, a membrana usada pode ser de natureza polimérica orgânica, de natureza inorgânica (membranas à base de cerâmicos ou metais), ou eventualmente de natureza híbrida [74].

A escolha do tipo de membrana deve ter em consideração que as membranas inorgânicas apresentam uma maior estabilidade mecânica, térmica, química e maior resistência a elevadas temperaturas. No entanto, como a temperatura de reacção é inferior a 150°C é preferível a utilização de membranas de natureza orgânica, uma vez que são substancialmente mais económicas e de fácil preparação, quando comparadas com as membranas inorgânicas [74,77].

A permeabilidade e a selectividade da membrana catalítica relativamente ao produto que se pretende remover, são parâmetros que importa otimizar no processo [78]. As propriedades da membrana mencionadas anteriormente são influenciadas pela mobilidade ou rigidez das cadeias poliméricas e pelo distanciamento entre essas cadeias, logo é possível ajustar e otimizar estas propriedades durante o processo de produção da estrutura polimérica da membrana (ex: utilização de compostos reticulantes) [79].

Desta forma, verifica-se um aumento da selectividade da membrana e uma diminuição da capacidade de permeabilidade quanto maior for a sua rigidez. Em sentido contrário, verifica-se que quanto maior o espaçamento entre as cadeias poliméricas, maior será a permeabilidade da membrana e menor será a sua selectividade [79].

A utilização de membranas poliméricas, permite a obtenção de membranas catalíticas através da sua capacidade de imobilização das partículas de catalisador heterogéneo na sua matriz polimérica durante o processo de preparação da membrana. A optimização do processo de adesão das partículas de catalisador ao polímero pode originar, a partir da sorção seletiva dos reagentes e produtos um aumento da performance do catalisador e evita a sua lixiviação no meio reaccional [80].

Neste trabalho experimental, o polímero usado para desenvolver as membranas catalíticas compósitas foi o poli(álcool vinílico) (PVA), que é um polímero sintético proveniente da hidrólise do poli(acetato de vinilo) (PVAc). O PVA apresenta uma elevada hidrofilia, ou seja, uma grande afinidade com as moléculas de água devido á sua capacidade de formar pontes de hidrogénio com os grupos hidroxilo. Então para evitar e diminuir a solubilidade das membranas de PVA compósitas em soluções aquosas é necessário aumentar a sua estabilidade mecânica, térmica e química através da reticulação do PVA, este processo de reticulação também permite alterar o balanço hidrofílico/hidrofóbico da membrana [80,81].

A reticulação das membranas de PVA, pode ser realizada por vários agentes reticulantes, de tal modo que a reacção entre os grupos hidroxilo da membrana e o reticulante origina o bloqueio de alguns grupos OH e a introdução de cadeias carbonadas, aumentando o espaçamento entre as cadeias

de polímero. Com o processo de reticulação existe uma alteração das propriedades da membrana, uma vez que a diminuição dos grupos OH torna a membrana mais hidrofóbica e o afastamento entre as cadeias de polímero influencia a permeabilidade, a selectividade e as propriedades de transporte da membrana [81].

Neste trabalho são desenvolvidas membranas catalíticas compósitas de PVA através da técnica de inversão de fase, ou seja, existe uma transformação controlada de um polímero que se encontra em solução líquida para a sua fase sólida [82]. Os agentes reticulantes utilizados nas membranas de PVA no presente trabalho foram o glutaraldeído (GA) e o hexametilendiisocianato (HMDI).

A reticulação entre o PVA e o glutaraldeído ocorre a partir da reacção entre os grupos hidroxilo do PVA e os grupos aldeído do glutaraldeído, na presença de um catalisador ácido [83]. A reticulação entre o PVA e o hexametilendiisocianato acontece sem a presença de catalisador e resulta da reacção entre os grupos hidroxilo do PVA e os grupos isocianato do hexametilendiisocianato.

Neste processo de formação das membranas de PVA reticuladas, verifica-se que a própria reticulação melhora a imobilização das partículas de KIT-6 sulfonado na matriz polimérica, uma vez que é evitada a união das cadeias poliméricas por pontes de hidrogénio.

1.6 Definição de objectivos

O objectivo deste trabalho de investigação passa pelo desenvolvimento de membranas catalíticas de PVA reticuladas com glutaraldeído ou hexametilendiisocianato e com partículas de catalisador KIT-6 sulfonado na sua estrutura polimérica. O catalisador KIT-6 sulfonado também será sintetizado no decorrer deste trabalho de investigação.

Antes da imobilização das partículas de catalisador nas membranas é necessário proceder à realização da reacção de esterificação do ácido palmítico em reactor *batch* com catalisador KIT-6 sulfonado livre. Com base nesta reacção é aplicado um modelo cinético que permita o melhor ajuste aos pontos experimentais e ao mesmo tempo descrever um possível mecanismo reaccional entre as espécies envolvidas e os centros ácidos do catalisador.

As membranas utilizadas serão primeiramente aplicadas em reacções *batch* de modo a estudar as propriedades de transporte da membrana catalítica compósita segundo o efeito da reticulação, ou seja, o objetivo principal é de otimizar o tipo de reticulante e a percentagem de reticulação das membranas que melhor se adequa para esta reacção de esterificação.

Com base nos resultados obtidos em batch, ainda serão realizados testes catalíticos das membranas compósitas de PVA/KIT-6 sulfonado em reactor de membrana com pervaporação simultânea.

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os seguintes tópicos: reagentes utilizados; procedimentos para a preparação do catalisador e das membranas catalíticas; métodos utilizados na caracterização do catalisador e das membranas; codificação das membranas; procedimentos dos ensaios catalíticos.

2.1 Reagentes utilizados

Na tabela seguinte são apresentados todos os reagentes utilizados neste trabalho com a respectiva fórmula molecular, peso molecular e fabricante.

Tabela 2.1 – Reagentes utilizados no trabalho de investigação e as suas principais características.

Reagentes		Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Preparação do Catalisador	Pluronic P123	(C ₃ H ₆ O.C ₂ H ₄ O) _x	5800	Sigma-Aldrich CAS: 9003-11-6
	Ácido clorídrico 35%	HCl	36,46	Riedel de Haën CAS: 7647-01-0
	1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	Merk CAS: 71-36-3
	Tetraetilortosilicato (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208,33	Sigma-Aldrich CAS: 78-10-4
	Etanol	C ₂ H ₆ O	46,06	AGA CAS: 64-17-5
	3-Metoxipropiltrimetoxisilano 95% (3-MPTMS)	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	196,34	Sigma-Aldrich CAS: 4420-74-0
	Tolueno ≥99,7%	C ₇ H ₈	92,14	Sigma-Aldrich CAS: 108-88-3
	Peróxido de hidrogénio 30%	H ₂ O ₂	34,01	Panreac CAS: 7722-84-1
	Ácido sulfúrico 95-97%	H ₂ SO ₄	98,08	Sigma-Aldrich CAS: 7664-93-9
Preparação de Membranas	Poli(álcool vinílico) ≥99%	(C ₂ H ₄ O) _x	89.000-98.000	Sigma-Aldrich CAS: 9002-89-5
	Dimetilsulfóxido	(CH ₃) ₂ SO	78,13	MERCK 67-68-5
	N,N-dimetilformamida	HCON(CH ₃) ₂	73,09	Sigma-Aldrich 68-12-2
	Glutaraldeído 50%	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	Fluka CAS: 111-30-8
	Hexametenodiisocianato (HMDII) ≥98%	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	168,20	Fluka CAS: 822-06-0
Testes Catalíticos	Metanol	CH ₄ O	32,04	Carlo Erba CAS: 67-56-1
	Ácido palmítico ≥99%	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	256,42	Sigma-Aldrich 57-10-3
	Undecano ≥99%	C ₁₁ H ₂₄	156,31	Sigma-Aldrich 1120-21-4

2.2 Preparação da sílica KIT-6 sulfonada

2.2.1 Síntese da sílica KIT-6

A sílica KIT-6 foi sintetizada com base no procedimento descrito nas seguintes referências bibliográficas: [67] e [68].

Foram dissolvidos 4 g de Pluronic P123 em 144 g de água destilada e 7,9 g de HCl a 35% sob agitação a 35°C. Depois da dissolução completa, foram adicionados de uma só vez 4 g de 1- butanol e, após 1 hora de agitação, adicionou-se 8,6 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A solução permaneceu então sob agitação a 35°C durante 24 horas. Concluído este período, a solução foi colocada em autoclave fechado e aquecida a 100°C durante 24 horas (ver Fig. 2.1). O precipitado obtido foi filtrado a quente e seco na estufa a 100°C durante 24 horas. Por fim, o pó fino obtido foi lavado com uma mistura de etanol e HCl e posteriormente calcinado ao ar a 550 °C (rampa de 1 °C/min até 550 °C e 6h a 550 °C).



Figura 2.1 – Autoclaves utilizadas na síntese da sílica mesoporosa KIT-6.

2.2.2 Ancoragem de grupos tiol na superfície da sílica

O passo de ancoragem de grupos tiol (-SH) foi efectuado após a calcinação da sílica mesoporosa KIT-6. Depois do processo de calcinação, 1 g da sílica KIT-6 foi evacuada a 120°C durante a noite. Posteriormente, o material foi refluxado a cerca de 90°C numa solução com 20 mL de tolueno seco e 5 mL de 3-metoxipropiltrimetoxisilano (3-MPTMS), durante 6 horas (ver montagem da Fig 2.2). Por fim, o sólido foi separado por filtração, lavado com tolueno seco e seco ao ar a 70°C.

O tolueno utilizado foi antecipadamente seco sobre peneiros moleculares 4 A (Zeólito A), previamente ativados na mufla a 300°C durante 30 minutos. O arrefecimento dos peneiros moleculares foi efectuado num exsiccador a vácuo.



Figura 2.2 – Montagem experimental utilizada na ancoragem de grupos tiol na sílica KIT-6.

2.2.3 Oxidação dos grupos tiol a grupos sulfônicos

Concluída a ancoragem dos grupos tiol, foi efetuada a sua oxidação a grupos sulfônico. O sólido foi agitado em 230 mL de H_2O_2 35% durante 24 horas a 60°C. Findo este período, o sólido foi filtrado e lavado com água e etanol, sendo posteriormente suspenso em 100 mL de H_2SO_4 0,1 M, durante 15 minutos, para acidificação. Por fim, foi separado por filtração, lavado com água até as lavagens atingirem pH neutro e seco a 60°C durante a noite.

2.3 Caracterização da sílica KIT-6 sulfonada

O estudo do comportamento catalítico do catalisador deve ser realizado tendo em conta um conhecimento profundo das características morfológicas e do rendimento do processo de funcionalização da sílica mesoporosa. Desta forma, as características morfológicas que apresentam um especial interesse são a área superficial específica, o volume específico de poros e a sua distribuição de tamanhos, enquanto que ao nível da funcionalização da sílica mesoporosa é necessário obter a quantidade de centros ativos do catalisador.

2.3.1 Caracterização do catalisador por titulação ácido base

As titulações ácido-base são usadas como técnica de caracterização de catalisadores uma vez que possibilitam a determinação de centros ativos do catalisador. Esta técnica consiste na titulação de duas soluções diferentes designadas por solução A e solução B.

A solução A é obtida através da colocação de 100 mg de catalisador em 20 mL de uma solução básica de NaOH (0,01M) num recipiente devidamente selado e colocado em agitação durante 24 horas. A solução B corresponde à solução de NaOH (0,01M) que não teve qualquer contacto com o catalisador.

Posteriormente, procedeu-se à titulação de 10 mL de cada umas soluções A e B com uma solução de HCl (0,01M). O cálculo da quantidade de centros ativos presente no catalisador baseia-se na diferença entre o número de moles de HCl determinado na titulação da solução B e o número de moles determinado na titulação da solução A.

2.4 Testes de atividade catalítica em reactor *batch*

A sílica preparada e funcionalizada por grupos sulfônicos foi utilizada como catalisador ácido sólido na reação de esterificação de ácido palmítico com metanol.

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em reactor *batch*, a 60°C de temperatura e à pressão atmosférica, numa montagem constituída por um balão de duas tubuladuras equipado com um condensador de refluxo (ver Figura 2.3). Os ensaios foram realizados com catalisador KIT-6 sulfonado (KIT6-SO₃H) proveniente de duas sínteses independentes.



Figura 2.3 – Montagem experimental utilizada nos ensaios catalíticos da sílica mesoporosa KIT- 6 funcionalizada com grupos sulfônicos.

O balão foi carregado com 25 mL de metanol, 1,35 mL de undecano (padrão interno) e 5,13 g de ácido palmítico, sendo obtida nestas condições uma razão molar álcool/ácido palmítico de 30:1. A solução permaneceu no balão sob agitação até ser atingida a temperatura de reação, nesta altura a reação foi iniciada com a adição de 0,1 g de catalisador KIT6-SO₃H.

No decorrer do teste catalítico foram recolhidas amostras periodicamente. Depois foram centrifugadas a uma velocidade de 10000 rpm, separando-se o líquido sobrenadante para ser analisado por cromatografia gasosa.

2.4.1 Análise das amostras recolhidas

Todas as amostras recolhidas durante os testes de atividade catalítica realizados com o catalisador KIT6-SO₃H em reactor *batch* foram analisadas por cromatografia gasosa (GC). Foi utilizado um cromatógrafo Konik HRGC 3000-C equipado com um detector de ionização de chama, FID (Flame Ionization Detector), e uma coluna BGB-1 (polidimetilsiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O programa de temperatura utilizado é exibido na Tabela 2.2, sendo a temperatura do injecto de 220 °C e a temperatura do detector de 350 °C.

Tabela 2.2 – Programas de temperatura usados na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	100 °C
Isotérmica 1	2 min
Velocidade de aquecimento	10 °C/min
Temperatura intermédia	140 °C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento	20 °C/min
Temperatura final	320 °C

Na Tabela 2.3 apresentam-se os factores de resposta calculados para o ácido palmítico e para o palmitato de metilo relativamente ao padrão interno, undecano. Estes valores correspondem ao declive da recta obtida por regressão linear (ver Anexo A.), entre a razão molar do composto em questão e do padrão interno em função da razão das áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos:

$$\frac{n_i}{n_{C_{11}}} = F_r \frac{A_i}{A_{C_{11}}} \quad (Eq. 2.1)$$

onde n_i e $n_{C_{11}}$ são, respectivamente, o número de moles do componente i e de undecano. Por outro lado, A_i e $A_{C_{11}}$ correspondem à área dos picos cromatográficos do componente i e do undecano, respectivamente.

Tabela 2.3 – Factores de resposta do ácido palmítico e do palmitato de metilo, relativamente ao undecano, na cromatografia gasosa.

Composto	Factor de resposta	Coefficiente de correlação
Ácido palmítico	1,272	0,928
Palmitato de metilo	1,417	0,929

2.5 Membranas poliméricas catalíticas

Nesta secção é realizada a descrição de todos os procedimentos necessários à preparação das membranas poliméricas catalíticas compósitas constituídas por KIT6-SO₃H disperso em matrizes de PVA reticulado (PVA/KIT6-SO₃H). No presente trabalho foram preparadas membranas poliméricas catalíticas recorrendo ao catalisador suportado em sílica mesoporosa, KIT-6 sulfonado. O polímero usado em todas as membranas foi o PVA, sendo que foram utilizados dois agentes reticulantes diferentes: o glutaraldeído e o hexametilenodiisocianato.

Um dos objectivos deste trabalho consiste em estudar o efeito da reticulação do polímero nos ensaios catalíticos e aferir qual o tipo de reticulante e grau de reticulação que permite uma maior atividade catalítica por parte do compósito PVA/KIT6-SO₃H.

2.5.1 Preparação de membranas catalíticas reticuladas com glutaraldeído

Preparou-se uma solução aquosa de 500 mL com 10% (p/p) de PVA ($\geq 99\%$ hidrolisado e com um peso molecular 13.000-23.000 g/mol), dissolvendo 50 g de PVA em água a 80 °C, durante 24 horas e com agitação magnética. Preparada a solução e após o seu arrefecimento, foram então preparadas membranas com 1,5 g de PVA, 10% de carga de catalisador e com várias percentagens de reticulação. A massa de catalisador, m_{cat} , a utilizar em cada uma das membranas foi calculada a partir da massa de PVA, m_{PVA} , através da seguinte expressão:

$$m_{cat} = m_{PVA} \times \% carga \quad (Eq. 2.2)$$

Para cada uma das membranas foram preparados dois erlenmeyers, num foi adicionado 15 g de solução de PVA 10% (p/p), enquanto que no segundo erlenmeyer foram colocados 10 mL de água destilada e adicionou-se 0,1 g de KIT6-SO₃H, para membranas com 10% de carga de catalisador.

Ambos os erlenmeyers foram posteriormente colocados em banho de ultrassons durante 15 minutos, para desarejamento. Finalizado o período no banho de ultrassons, a suspensão do catalisador

em água foi adicionada ao erlenmeyer onde se encontravam os 10 g de solução de PVA 10% (p/p). Esta solução permaneceu sob agitação magnética durante a noite.

Foram preparadas membranas com diferentes graus de reticulação. O volume de glutaraldeído foi determinado admitindo que cada mole de glutaraldeído reage completamente com 4 moles de grupos hidroxilo, isto é, 4 moles do monómero álcool vinílico.

$$n_{GA} = \left(\frac{n_{AV} \times \% Ret}{4} \right) \Leftrightarrow V_{GA} = \frac{PM_{GA} \times \left(\frac{n_{AV} \times \% Ret}{PM_{AV} \times 4} \right)}{\rho_{GA}} \quad (Eq. 2.3)$$

onde, n_{GA} e n_{AV} representam, respectivamente, o número de moles de glutaraldeído e de álcool vinílico. PM_{GA} e PM_{AV} são, respectivamente os pesos moleculares do glutaraldeído e do álcool vinílico. V_{GA} representa o volume de glutaraldeído e ρ_{GA} a sua densidade. Por fim, $\% Ret$ é referente à percentagem de reticulação da membrana.

Concluído o período de agitação da mistura foram adicionadas as quantidades de glutaraldeído para cada uma das percentagens de reticulação (ver Tabela 2.4) e a mistura voltou a ser agitada durante 5 minutos.

Tabela 2.4 – Volume de glutaraldeído relativamente a cada percentagem de reticulação.

Reticulação	2%	4%	6%	8%	10%
Volume GA (μL)	30,4	60,8	91,2	121,6	152,0

Posteriormente, a mistura foi transferida para uma caixa de Petri e colocada numa placa de aquecimento a 40 °C durante cerca de 3 horas, de forma a completar a reação de acetalação.

Finalizado o período de aquecimento, a membrana foi imersa em cerca de 20 mL metanol, durante 2 h, de forma a provocar a inversão de fase com a água. De seguida a membrana foi destacada da caixa de Petri e imersa mais um vez em metanol durante 2 h, após esse período o metanol foi trocado e a membrana repousou em metanol durante a noite.

Segundo este protocolo foram preparadas membranas com 2, 4, 6, 8 e 10% de reticulação.

2.5.2 Preparação de membranas catalíticas reticuladas com HMDII

Preparou-se uma solução de 500 mL de DMSO/DMF (1:1 em volume), sendo que ambos os solventes foram antecipadamente secos com peneiros moleculares, previamente ativados na mufla a 300°C durante 30 minutos. O arrefecimento dos peneiros moleculares foi efectuado num exsiccador a vácuo. A realização da secagem dos solventes da solução antes da adição do PVA deve-se ao facto do HMDII ser muito reativo com a água.

Para a preparação de uma solução de PVA a 8% (p/p) foi necessário efectuar a secagem de 40g PVA numa estufa de vácuo, a 50 °C e durante 24h para garantir a ausência de água. A solução de 8% (p/p) de PVA ($\geq 99\%$ hidrolisado e com um peso molecular 89.000-98.000 g/mol), foi obtida através da dissolução de 40 g de PVA na solução de DMSO/DMF, num Erlenmeyer com agitação (agitador magnético) a 80 °C durante cerca de 1 h [84]. Preparada a solução e após o seu arrefecimento, foram então preparadas membranas com 1,0 g de PVA, 10% de carga de catalisador e com várias percentagens de reticulação. A massa de catalisador, m_{cat} , a utilizar em cada uma das membranas foi calculada a partir da massa de PVA, m_{PVA} , através da equação 2.2..

Para produzir cada uma das membranas com 10% de carga de catalisador, foi preparado um erlenmeyer, ao qual foram adicionados 12,5 g de solução de PVA 8% (p/p) e 0,1 g de KIT6-SO₃H.

O erlenmeyer foi posteriormente colocado em banho de ultrassons durante 30 minutos para permitir o desarejamento da solução, evitando assim a formação de bolhas de ar na membrana, o que afectaria negativamente as suas propriedades de sorção e de transporte. Finalizado o período no banho de ultrassons, o erlenmeyer com a suspensão do catalisador em solução de PVA 8% (p/p) foi colocado em agitação durante 2 h (agitador magnético), para se obter uma melhor dispersão do catalisador na solução e posteriormente na membrana.

O volume de HMDII foi determinado admitindo que cada mole de HMDII reage com 2 moles de grupos hidroxilo, isto é, 2 moles do monómero álcool vinílico.

$$n_{HMDII} = \left(\frac{n_{AV} \times \% Ret}{2} \right) \Leftrightarrow V_{HMDII} = \frac{PM_{HMDII} \times \left(\frac{m_{AV} \times \% Ret}{PM_{AV} \times 2} \right)}{\rho_{HMDII}} \quad (Eq. 2.4)$$

onde, n_{HMDII} e n_{AV} representam, respectivamente, o número de moles de HMDII e de álcool vinílico. PM_{HMDII} e PM_{AV} são, respectivamente os pesos moleculares do HMDII e do álcool vinílico. V_{HMDII} representa o volume de HMDII e ρ_{HMDII} a sua densidade. Por fim, $\% Ret$ é referente à percentagem de reticulação da membrana.

Concluído o período de agitação da mistura, a solução foi colocada num banho refrigerado a uma temperatura de 0 °C durante 1m e 30s. Imediatamente a seguir coloca-se a solução em agitação e adiciona-se as quantidades de HMDII para cada uma das percentagens de reticulação (ver Tabela 2.5). Após 15 segundos de agitação a mistura é transferida para a placa de petri de vidro, sendo tapada para evitar o contacto da mistura com o ar.

Tabela 2.5 – Volume de hexametilendiisocianato relativamente a cada percentagem de reticulação.

Reticulação	2%	4%	6%	8%	10%
Volume HMDII (μL)	17,1	34,2	51,3	68,4	85,5

Por fim deixou-se completar a reticulação por 24 horas, à temperatura ambiente. Posteriormente as membranas foram imersas em metanol de forma a provocar a inversão de fase e consequente substituição dos solventes (ver Figura 2.4). De seguida a membrana foi descolada da caixa de Petri e imersa mais um vez em metanol durante 2 h, após esse período o metanol foi trocado e a membrana repousou em metanol durante a noite

Segundo este protocolo, foram preparadas membranas com 2, 4, 6, 8 e 10% de reticulação.

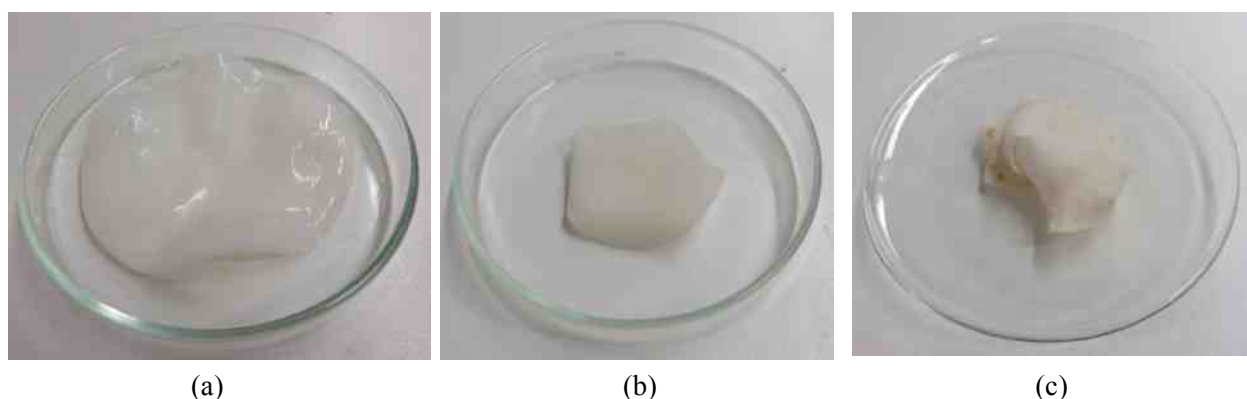


Figura 2.4 – (a) Membrana reticulada com HMDII em metanol. (b) Membrana reticulada com HMDII completamente seca. (c) Membrana reticulada com HMDII após utilização num reactor de membrana.

2.6 Caracterização das membranas catalíticas

Nesta secção pretende-se apresentar as técnicas de caracterização das membranas utilizadas no trabalho experimental e o seu procedimento.

2.6.1 Ângulos de contacto

O ângulo de contacto é o ângulo formado entre a interface líquida e uma superfície sólida. A medição dos ângulos de contacto permite obter a molhabilidade de uma superfície, sendo que o termo molhabilidade descreve o contacto entre um líquido e uma superfície sólida e resulta das interações intramoleculares entre ambos [85].

Na teoria, o ângulo de contacto surge a partir da consideração de um equilíbrio termodinâmico entre três fases: fase líquida que será depositada na superfície sólida, a fase sólida e ainda a fase gasosa que representa o meio envolvente, definido pela equação de Young [85].

$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma \cos(\theta) \quad (Eq. 2.5)$$

onde, γ_{SG} , γ_{SL} e γ representam, respectivamente, a energia interfacial sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, enquanto o θ representa o ângulo de contacto. No entanto, esta equação de Young apenas é válida quando a superfície é completamente plana [85].

Numa superfície plana, o ângulo de contacto é medido a partir de uma gota de líquido adequado em repouso sobre a superfície. Se o líquido é fortemente atraído à superfície sólida, então a gota espalha-se pela superfície e o ângulo de contacto formado será próximo de 0°. Se o líquido utilizado for a água, então quanto menor for a hidrofília da superfície, maior é o ângulo de contacto, sendo que para ângulos superiores a 90°, considera-se que a superfície é hidrofóbica [86].

As amostras das membranas, para efeitos da determinação de ângulos de contacto, com diferentes tipos de reticulante e com diferentes percentagens de reticulação foram preparadas espalhando 2 a 3 gotas de cada solução de PVA, com catalisador e reticulante em lâminas de microscópio. No caso, em que o PVA se encontra reticulado com glutaraldeído a 2, 4, 6, 8 e 10 %, as lâminas foram posteriormente colocadas numa placa de aquecimento a 40 °C para que as gotas secassem e reticulassem. Enquanto que no caso, em que o PVA se encontra reticulado com hexametilendiisocianato a 2, 4, 6, 8 e 10 %, as lâminas foram posteriormente deixadas em repouso, à temperatura ambiente, para completar a reticulação. Após a reticulação, as lâminas são imersas em metanol para que ocorra a inversão de fase com os outros solventes. Antes da medição do ângulo de contacto é necessária a secagem do metanol presente na lâmina.

Para determinar os ângulos de contacto, utilizou-se um goniómetro com o respectivo *software* (CAM100 série 110057), que captura 10 imagens sucessivas, intercaladas por 10 microsegundos de intervalo, de uma gota de água mili-Q depositada sobre uma amostra de membrana. O *software* determina o ângulo de contacto (θ), através da medição do ângulo formado pela intersecção da recta base da superfície da membrana com a recta tangente a uma curva ajustada ao perfil da gota.

2.6.2 Ensaios de inchamento

As membranas de PVA reticuladas com glutaraldeído ou hexametilendiisocianato são consideradas hidrogéis devido à presença de grupos hidrofílicos nas cadeias poliméricas. Desta forma, as membranas de PVA apresentam a capacidade de incharem quando imersas em água ou metanol. O reticulante evita a completa dissolução do polímero no meio líquido e também confere resistência mecânica aos hidrogéis [87].

O inchamento de qualquer rede polimérica (*swelling*) depende da natureza do polímero, da compatibilidade do polímero com o solvente e do grau de reticulação. A cinética associada à transferência de massa no processo de inchamento dos hidrogéis, pode ser controlada por difusão (Fickiano) ou controlada por relaxação (não Fickiano). Quando a difusão no hidrogel ocorre mais rapidamente que a relaxação das cadeias de polímero, as cinéticas de inchamento são controladas por

difusão. No caso em que as cinéticas de inchamento são controladas por relaxação, então a difusão no hidrogel ocorre mais lentamente do que a relaxação das cadeias poliméricas [87].

A percentagem de inchamento, abaixo referida, permite avaliar a afinidade do polímero para uma determinada substância líquida e traduz-se na seguinte expressão, [87]

$$H = \frac{w_i - w_0}{w_0} \times 100 \quad (Eq. 2.6)$$

onde, w_0 representa a massa inicial (ou massa seca) do polímero e w_i a massa do polímero depois de submetido ao teste de inchamento.

A percentagem de inchamento das membranas catalíticas, foi obtida imergindo uma amostra de cada uma das membranas, previamente pesadas, em cerca de 20 mL de um solvente. O teste de inchamento foi realizado em água e metanol, durante 24 horas à temperatura ambiente. Durante este período de tempo as amostras de membrana atingem o equilíbrio com o solvente, então no fim desse período, retirou-se o excesso de solvente com papel absorvente e pesaram-se novamente as membranas.

Para calcular a percentagem de inchamento relativamente ao peso seco das membranas, foi necessário pesar outro conjunto de amostras de cada uma das membranas e secá-las na estufa de vácuo a 70 °C, durante 24 horas.

2.6.3 Espessura das membranas

A espessura de todas as membranas foi medida recorrendo a um micrómetro (Mitutoyo IDC-1012B) com uma precisão de 0,01 mm. Para cada membrana realizaram-se 10 medições em diferentes locais da superfície da mesma e determinou-se a espessura por média aritmética.

2.6.4 Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica que permite obter informação útil de natureza qualitativa sobre as estruturas moleculares. A FTIR é uma técnica analítica, que apresenta uma boa sensibilidade e uma grande simplicidade na preparação da amostra.

O espectro de infravermelhos de qualquer composto permite expressar uma única “impressão digital”, desta forma com base na utilização da espectroscopia de infravermelho é possível classificar diferentes amostras ou identificar amostras desconhecidas [88].

A análise por espectroscopia de infravermelho (IV) tem por base o princípio de que todos os grupos funcionais e ligações atómicas de uma molécula exibem modos de vibração associados a uma frequência específica, que se situa na região do infravermelho, ou seja, entre ~ 4000 a $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ [86].

Na espectroscopia de infravermelho (IV), um feixe de radiação IV incide numa amostra, originando absorção da radiação nas frequências que correspondem às frequências vibracionais dos grupos funcionais ou ligações atômicas, mas transmitem (ou refletem) todas as outras frequências. Logo, um espectrofotómetro de IV mede, então, as frequências transmitidas e gera um gráfico da energia transmitida (ou reflectida) em função da frequência, também denominado por espectro de IV [89,90].

As amostras das diferentes membranas preparadas com percentagens de 2, 4, 6, 8 e 10 % de reticulação com hexametenodiisocianato foram analisadas por esta técnica, mas devido á dimensão reduzida dos fragmentos das amostras de membranas, optou-se pelo método da pastilha de KBr em modo de transmissão.

Inicialmente transformou-se o fragmento de membrana em pó, através de adição de azoto líquido, com a finalidade de o tornar quebradiço, o pó foi seco na estufa de vácuo a 80 °C, durante 20h. Após este tratamento, produziu-se uma pastilha composta por 100 mg de KBr e 1 mg da amostra a analisar através de uma técnica de prensagem. A pastilha foi analisada no espectrofotómetro (FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da PERKIM-ELMER) e com a ajuda do programa associado representaram-se os espectros.

2.7 Codificação das membranas catalíticas

Para simplificar a identificação das membranas utilizadas, foi atribuída uma designação em forma de código. Os códigos apresentam-se da seguinte forma: PVAxxKyyGAzz_W para as membranas reticuladas com glutaraldeído e PVAxxKyyISHzz_W para as membranas reticuladas com hexametenodiisocianato, em que xx corresponde à quantidade de PVA, yy à percentagem de carga de catalisador relativamente à massa de PVA, zz corresponde à percentagem de reticulação e W corresponde ao tipo teste catalítico utilizado. A tabela seguinte resume esta codificação.

Tabela 2.6 – Códigos atribuídos às membranas poliméricas catalíticas preparadas.

Reticulante	Código	Carga	Reticulação	Reactor
GA	PVA15K10GA2_B	10 %	2 %	<i>Batch</i>
	PVA15K10GA4_B	10 %	4 %	<i>Batch</i>
	PVA15K10GA6_B	10 %	6 %	<i>Batch</i>
	PVA15K10GA8_B	10 %	8 %	<i>Batch</i>
	PVA15K10GA10_B	10 %	10 %	<i>Batch</i>
HMDII	PVA10K10ISH2_B	10 %	2 %	<i>Batch</i>
	PVA10K10ISH4_B	10 %	4 %	<i>Batch</i>
	PVA10K10ISH6_B	10 %	6 %	<i>Batch</i>
	PVA10K10ISH8_B	10 %	8 %	<i>Batch</i>
	PVA10K10ISH10_B	10 %	10 %	<i>Batch</i>
	PVA10K10ISH2_M	10 %	2 %	Membrana

2.8 Teste de atividade catalítica em reactor *batch*

Foram realizados 10 ensaios da reação de esterificação em reactor *batch*, um para cada uma das membranas com diferente tipo de reticulante e com diferentes percentagens de reticulação.

Estes ensaios foram realizados a 60 °C de temperatura e à pressão atmosférica, em montagens iguais. As montagens eram constituídas por um balão de duas tubuladuras oblíquas equipado com um condensador de refluxo (ver Figura 2.5).

Nos ensaios catalíticos das membranas reticuladas com glutaraldeído e com hexametilendiisocianato, cada um dos balões foi carregado com 20 mL de metanol, 0,8 mL de undecano (padrão interno) e a respectiva membrana cortada em pequenos pedaços. A solução permaneceu no balão sob agitação até ser atingida a temperatura de reação. A reação foi posteriormente iniciada com a adição de 1 g de ácido palmítico.

Foram recolhidas amostras periodicamente do balão, com uma quantidade de 0,5 mL, posteriormente as amostras foram analisadas no GC de acordo com descrito na secção 2.4.1 do trabalho.



Figura 2.5 – Montagem utilizada nos testes catalíticos em reactor *batch*.

2.9 Teste de atividade catalítica em reactor de membrana

O processo que envolve a realização destes testes em reactor de membrana inicia-se com o suporte da membrana catalítica entre duas membranas de Fluoropore™ (membrana de PTFE ligada a um suporte de poli(etileno) de alta densidade, apresentando uma porosidade de 85%), de forma a aumentar a resistência mecânica desta. Em seguida, o conjunto de membranas é colada entre os dois discos de aço inox perfurados e colocado no interior do reactor, que posteriormente é fechado.

Com o reactor fechado e devidamente isolado, foi colocada uma resistência com proteção de borracha de silicone na parte exterior do reactor, para fornecer o aquecimento necessário ao reactor de membrana.

Primeiramente, carregou-se o balão de alimentação com 60 mL de metanol e iniciou-se a sua circulação pelo reactor de membrana. Inicia-se a agitação no balão de alimentação e o seu aquecimento até 55 °C. O aquecimento do reactor de membrana também é iniciado, sendo controlado pelo controlador de temperatura interno até 58 °C.

No momento em que a temperatura interna do reactor estabilizou nos 58 °C adicionaram-se ao balão de alimentação 0,8 mL de undecano (padrão interno) 1 g de ácido palmítico previamente dissolvido em 10 mL de metanol, iniciando-se a reação com a bombagem da mistura através da câmara de retenção. Com o início da reação, iniciou-se também a passagem de azoto pelo reactor, a um caudal de 100 mL/min, sendo previamente desidratado no sistema de absorção gás-líquido, contendo ácido sulfúrico 95-97%. Posteriormente à sua passagem a corrente de azoto é conduzida até um balão em forma de pêra, balão de permeado, que contém 1,3 mL de nonano (padrão interno) e 50 mL de uma solução de anidrido maleico em acetato de etilo. Esta solução foi preparada através da dissolução de 3,5 g de anidrido maleico em 250 mL de acetato de etilo.

Foram recolhidas amostras periodicamente de ambos os balões, 0,5 mL do balão de alimentação e 0,5 mL do balão de permeado, para análise no GC de acordo como descrito na secção 2.4.1 do trabalho. O esquema da montagem utilizada é representado na Figura 2.6.

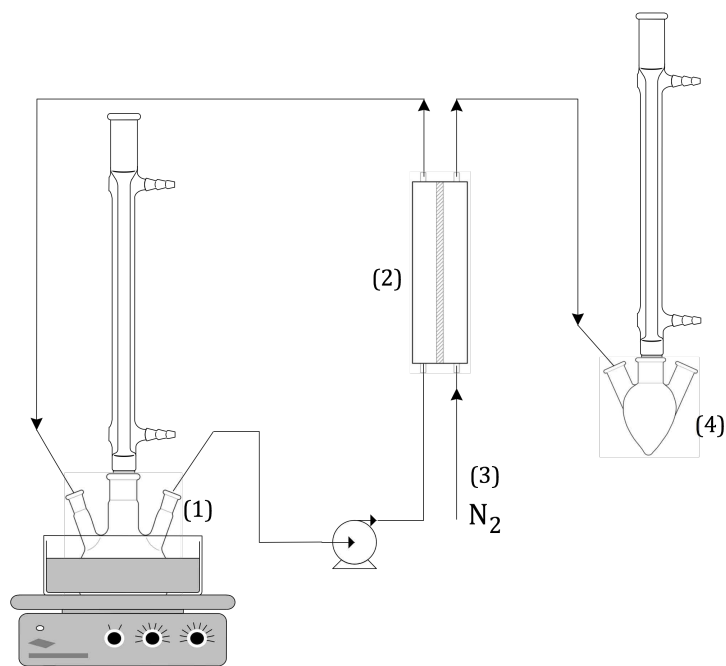


Figura 2.6 – Esquema da montagem utilizada nos testes catalíticos em reactor de membrana com pervaporação simultânea. (1) Balão de alimentação com regulação de temperatura; (2) Reactor de membrana; (3) Caudal de azoto regulado por um caudalímetro; (4) Solução de identificação da água permeada.

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais realizada a sua discussão, com base nos seguintes tópicos: caracterização do catalisador; modelação cinética dos ensaios catalíticos do catalisador livre; caracterização das membranas; modelação cinética dos ensaios das membranas em reactor *batch*.

3.1 Caracterização do catalisador

3.1.1 Determinação da acidez

A acidez do catalisador KIT-6 funcionalizado com grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) é determinada por um processo de titulação ácido-base (ver secção 2.3.1). Através deste processo é possível obter a quantidade de centros ácidos por unidade de massa de catalisador.

No presente trabalho, foram realizadas duas sínteses independentes de catalisador KIT-6 sulfonado, com o objectivo de conseguir obter uma quantidade suficiente para a realização dos ensaios catalíticos. Com o intuito de facilitar a compreensão, o KIT-6.A corresponde ao catalisador preparado na primeira síntese enquanto que o KIT-6.B corresponde ao catalisador preparado na segunda síntese. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Densidade de centros ácidos activos do catalisador KIT-6 sulfonado nas duas sínteses.

Catalisador	Centros Ácidos ($\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$)
KIT-6.A	0,560
KIT-6.B	0,104

A diferença entre as quantidades de centros ácidos por unidade de massa de catalisador nas diferentes sínteses de KIT-6 sulfonado, está relacionado com a eficiência (rendimento) dos processos de ancoragem dos grupos tiol na superfície da sílica e de oxidação dos grupos tiol a grupos sulfônicos. Além disso, por restrições de tempo e de reagentes, na síntese do KIT-6.B não foram realizados vários ciclos do processo de ancoragem dos grupos tiol, enquanto que no caso da síntese de KIT-6.A o processo foi repetido três vezes consecutivas. Logo, é compreensível a diferença substancial entre os valores do número de centros ácidos obtidos nas duas sínteses.

3.1.2 Propriedades texturais

A caracterização textural do materiais KIT-6.A e KIT-6.B não foi realizada, no entanto são apresentados os resultados descritos na referência [91] para a caraterização de KIT-6 sulfonado sintetizado em condições semelhantes e de acordo com o mesmo protocolo. As principais

propriedades texturais do catalisador KIT-6 sulfonado foram obtidas através do processo de adsorção de azoto a 77 K, em que foram determinadas as isotérmicas de adsorção e de dessorção. As isotérmica de adsorção e de dessorção podem ser visualizadas na Figura 3.1.

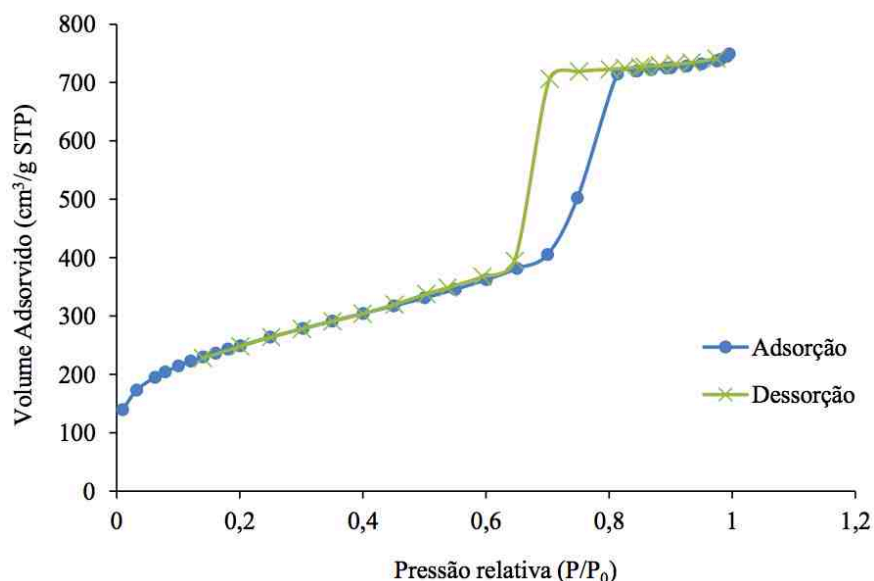


Figura 3.1 – Isotérmica de adsorção e de dessorção de N₂ do catalisador KIT-6 sulfonado (adaptado de [91]).

Com base na análise da Figura 3.1, é possível concluir que a isotérmica é do tipo IV (ver Anexo B.1), pois apresenta um patamar de volume adsorvido a pressões relativamente altas e um fenómeno de histerese associado às diferentes pressões de saturação, que se fazem sentir durante a condensação do vapor e a evaporação do líquido dos poros [92]. Este tipo de isotérmica apresenta uma histerese do tipo H2 (ver Anexo B.2), sendo esta uma característica de sólidos com mesoporos. Esta observação torna-se expectável para o catalisador KIT-6 uma vez que este catalisador é uma sílica mesoporosa funcionalizada com grupos sulfónicos [91].

A equação de BET permite determinar a capacidade da monocamada e que consequentemente poderá ser usada para o cálculo da área específica do catalisador. Usualmente é realizada a linearização da equação de BET, por forma a obter o valor da capacidade da monocamada por regressão linear dos pontos experimentais [92]. Logo, temos a seguinte equação:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \frac{P}{P_0} \quad (Eq. 3.1)$$

onde, $\frac{P}{P_0}$ representa os valores de pressão relativa do sistema de adsorção, n_m^a a capacidade da monocamada, n^a a quantidade total de gás adsorvido e C a constante de BET.

Com base no valor da capacidade da monocamada é possível obter a área específica (área de BET) do catalisador, através da seguinte equação:

$$S_{BET} = n_m^a N_A \sigma \quad (Eq. 3.2)$$

onde, S_{BET} representa a área específica do catalisador (área de BET), N_A o número de Advogadro e σ resulta da razão entre a área de seção transversal da molécula a adsorbato e o volume ocupado por uma mole da molécula de adsorbato.

O gráfico apresentado na Figura 3.2 representa a distribuição do tamanho de poros do catalisador KIT-6 sulfonado. A distribuição de tamanho de poros foi obtida através do método BJH (Barrett-Joyner- Halenda) [91].

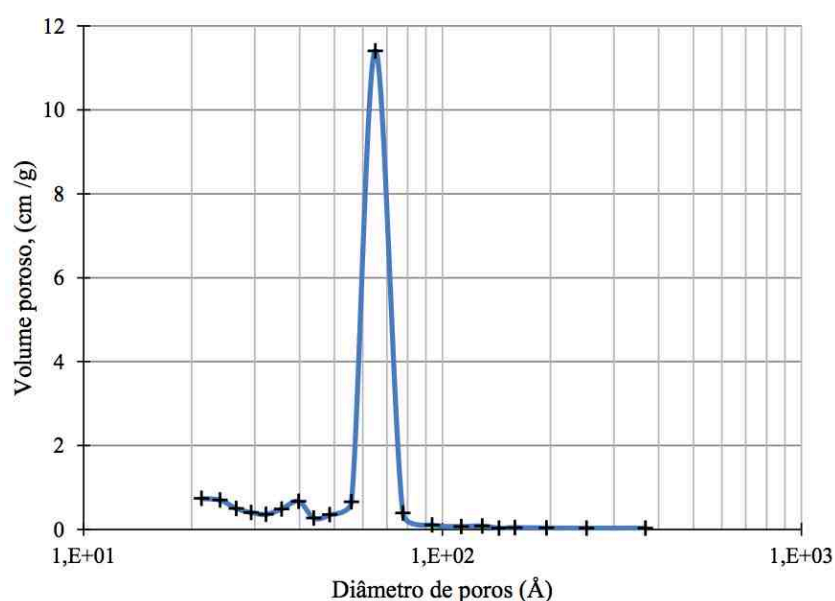


Figura 3.2 – Diâmetro de poros determinado pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda); dessorção $dV/d\log(D)$ (adaptado de [91]).

Na Tabela 3.2 são apresentados os valores obtidos para a caracterização estrutural e textural do catalisador KIT-6 sulfonado.

Tabela 3.2 – Propriedades estruturais e texturais do KIT-6 sulfonado (adaptado de [91]).

Propriedade	Valor
Área de BET (m ² /g)	897,66
Área de superfície externa (m ² /g)	776,59
Área microporosa (m ² /g)	121,06
Volume poroso (cm ³ /g) (método BJH)	1,21
Volume microporoso (cm ³ /g)	0,05
Diâmetro médio de poros (Å) (método BET)	50,80
Diâmetro médio de poros (Å) (método BJH)	55,35

3.1 Caracterização das membranas poliméricas catalíticas

Nesta secção são apresentados os resultados relativos à preparação das membranas poliméricas catalíticas, utilizadas nos testes catalíticos em reactor *batch*. Além da diferença entre os reticulantes também é analisado o efeito da reticulação nas características das membranas.

3.1.1 Preparação das membranas poliméricas catalíticas

Neste trabalho experimental foram preparadas no total 11 membranas catalíticas de acordo com a Tabela 2.5. Todas as membranas preparadas com o mesmo tipo de reticulante e utilizadas em testes catalíticos apresentam um aspecto semelhante, pelo que esta técnica parece ser reprodutível. Esta afirmação é também suportada pela variação pouco significativa da massa e da espessura medidas para cada membrana, que estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Massa e espessura das membranas utilizadas nos teste catalíticos em reactor *batch* e em reactor de membrana.

Código	Massa (g)	Espessura da membrana (mm)	Tipo de catalisador
PVA15K10GA2_B	1,103	0,21	KIT-6.A
PVA15K10GA4_B	1,086	0,32	KIT-6.A
PVA15K10GA6_B	1,102	0,32	KIT-6.A
PVA15K10GA8_B	1,192	0,23	KIT-6.A
PVA15K10GA10_B	1,195	0,30	KIT-6.A
PVA10K10ISH2_B	1,014	0,48	KIT-6.B
PVA10K10ISH4_B	1,105	0,51	KIT-6.B
PVA10K10ISH6_B	1,101	0,55	KIT-6.B
PVA10K10ISH8_B	1,104	0,58	KIT-6.B
PVA10K10ISH10_B	1,103	0,61	KIT-6.B
PVA10K10ISH2_M	1,110	0,45	KIT-6.A

A preparação das membranas de PVA reticuladas com glutaraldeído baseia-se na formação de pontes de acetal. O glutaraldeído é um dialdeído, que contém dois grupos carbonilos nas extremidades da molécula, desta forma cada extremidade tem a capacidade de estabelecer duas ligações com uma cadeia polimérica de PVA, pelo processo de acetalização com os grupos OH (ver Figura 3.3).

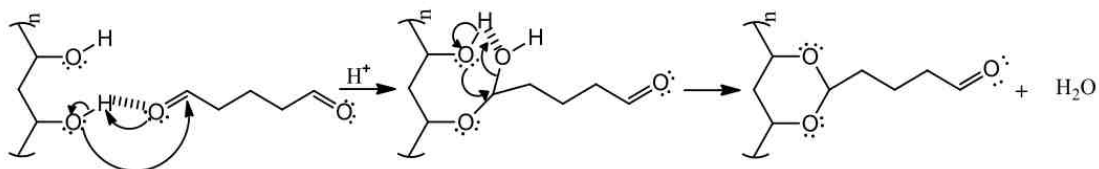


Figura 3.3 – Mecanismo da reacção de acetalização do PVA com GA (adaptado de [91]).

Na Figura 3.4 apresenta-se o mecanismo reaccional da acetalização entre o PVA e o glutaraldeído, em que cada grupo carbonilo do glutaraldeído reage com os dois grupos hidroxilo.

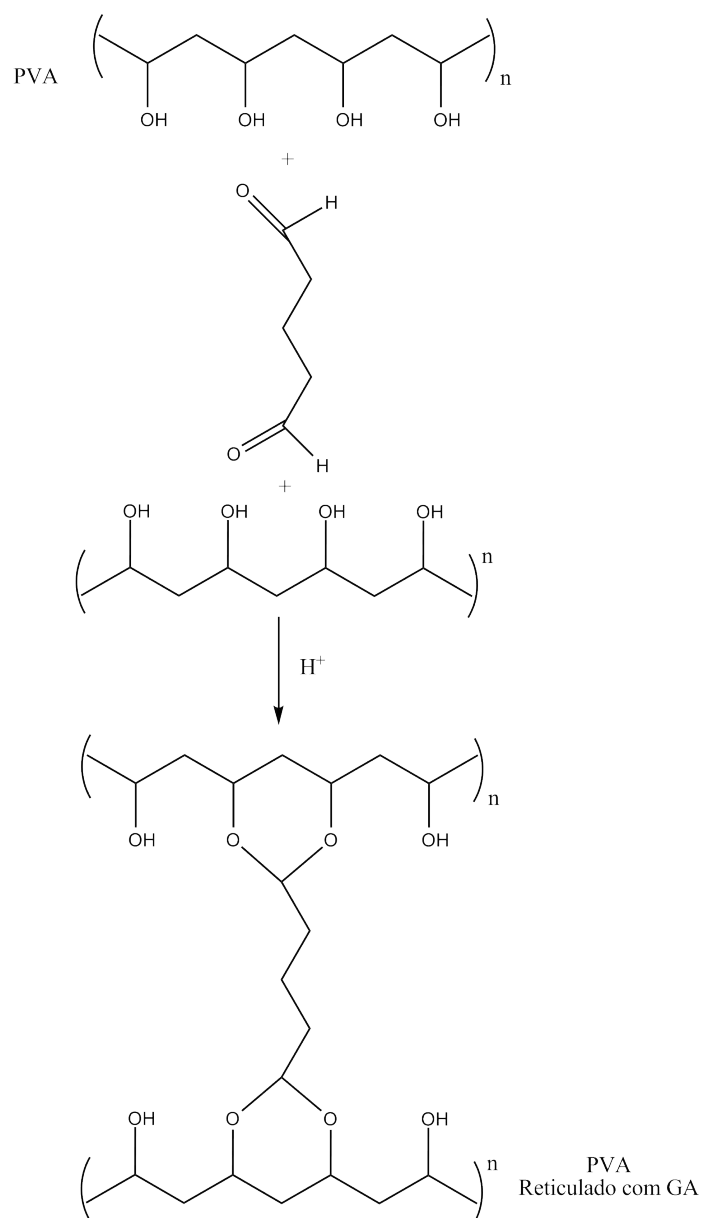


Figura 3.4 – Representação esquemática do processo de reticulação das membranas de PVA com GA (adaptado de [59]).

O princípio da preparação das membranas de PVA reticuladas com hexametilenodiisocianato baseia-se na formação de ligações uretano. O hexametilenodiisocianato é um diisocianato, que contém dois grupos isocianato nas extremidades da molécula, e como tal, cada extremidade tem a capacidade

de estabelecer uma ligação com uma cadeia polimérica de PVA, por reações de carbamatação com os grupos OH (ver Figura 3.5 e Figura 3.6).

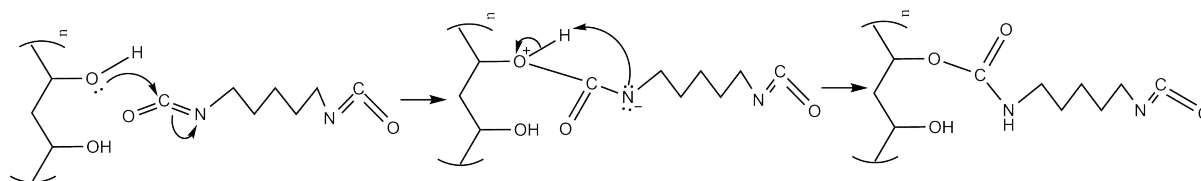


Figura 3.5 – Mecanismo da reacção de carbamatação do PVA com HMDII.

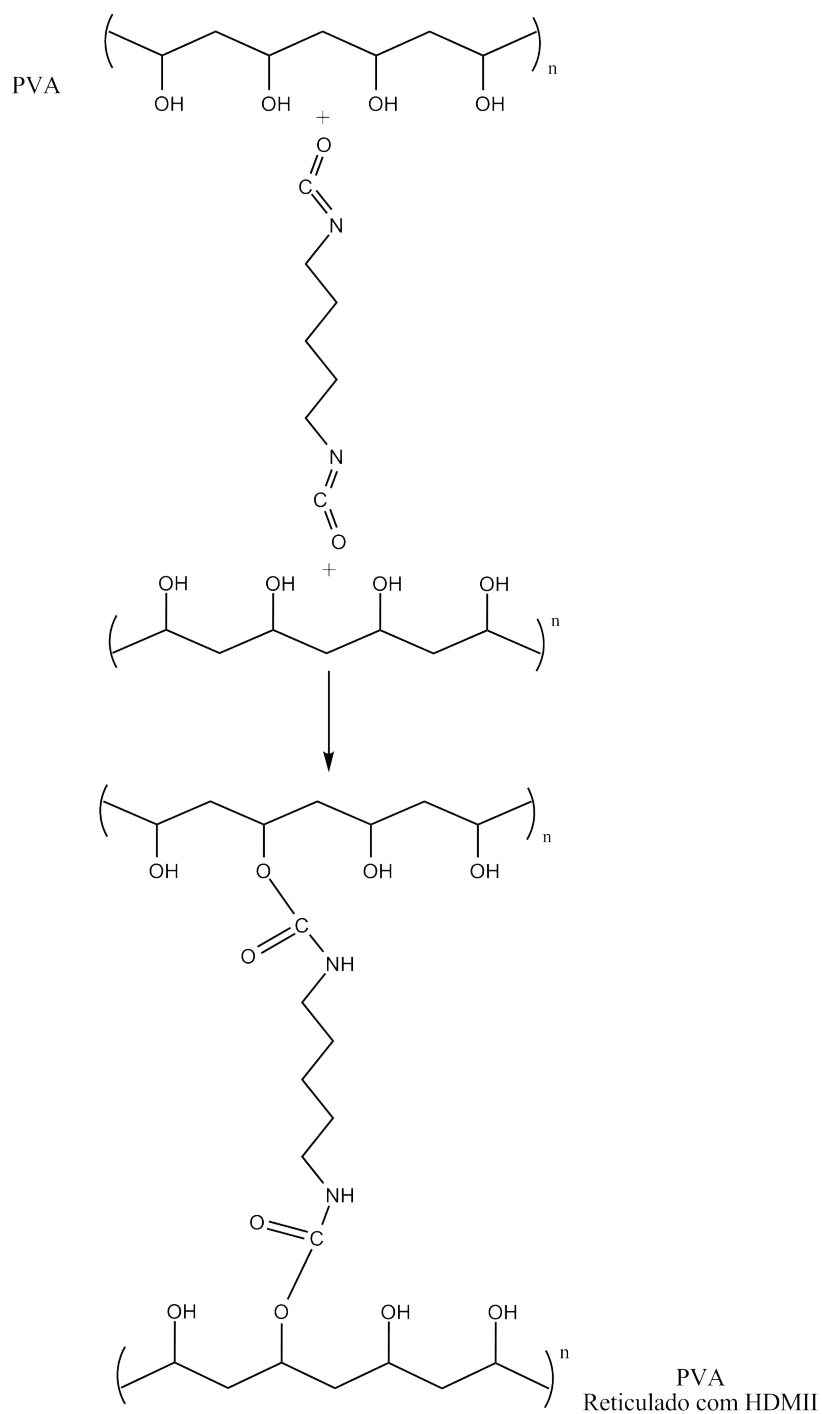


Figura 3.6 – Representação esquemática do processo de reticulação das membranas de PVA com HMDII.

Com os esquemas da Figura 3.4 e Figura 3.6 é possível entender a finalidade do glutaraldeído e do hexametilenodiisocianato como espaçadores entre as cadeias poliméricas, evitando que estas se aglomerem devido às fortes interações entre os grupos hidroxilo. Desta forma, com a reticulação cria-se um maior espaçamento entre as cadeias de PVA, permitindo assim a existência de canais difusionais que são determinantes no transporte, quer dos reagentes quer dos produtos, dentro da membrana.

Deve ser realçado que nas membranas reticuladas com HMDII o espaçamento entre as cadeias poliméricas é superior do que no caso das membranas reticuladas com GA, pois o HMDII possui uma cadeia carbonada mais extensa que o GA.

3.1.2 Análise do efeito da reticulação

Para o estudo do efeito da reticulação na membrana, foram realizados ensaios de caracterização das membranas com diferentes percentagens de agente reticulante, ou seja, 2, 4, 6, 8 e 10% em massa, relativamente à massa de PVA utilizada para produzir a membrana. Nas Tabelas 3.8 e 3.9 apresentam-se os resultados obtidos da percentagem de inchamento e dos ângulos de contacto para as membranas reticuladas com glutaraldeído e hexametilenodiisocianato, respectivamente.

Tabela 3.4 – Resultados obtidos nas técnicas de caracterização das membranas reticuladas com GA.

Código	Espessura (mm)	Inchamento (%)		Ângulos de contacto (°)	Tipo de catalisador
		Água	Metanol		
PVA15K10GA2_B	0,21	169,04	20,72	56,82	KIT-6.A
PVA15K10GA4_B	0,32	202,10	18,18	49,90	KIT-6.A
PVA15K10GA6_B	0,32	120,71	16,11	38,88	KIT-6.A
PVA15K10GA8_B	0,23	151,30	18,89	49,67	KIT-6.A
PVA15K10GA10_B	0,30	164,58	23,14	45,51	KIT-6.A

Tabela 3.5 – Resultados obtidos nas técnicas de caracterização das membranas reticuladas com HMDII.

Código	Espessura (mm)	Inchamento (%)		Ângulos de contacto (°)	Tipo de catalisador
		Água	Metanol		
PVA10K10ISH2_B	0,48	608,54	305,79	31,99	KIT-6.B
PVA10K10ISH4_B	0,51	583,33	266,30	63,87	KIT-6.B
PVA10K10ISH6_B	0,55	454,31	235,50	94,94	KIT-6.B
PVA10K10ISH8_B	0,58	445,74	177,24	45,29	KIT-6.B
PVA10K10ISH10_B	0,61	370,01	190,15	-	KIT-6.B

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que com o aumento da reticulação nas membranas de PVA reticuladas com HMDII a percentagem de inchamento para a água e metanol diminuem gradualmente. Esta situação é previsível visto que o aumento da percentagem de reticulação confere à estrutura polimérica da membrana uma maior rigidez e uma diminuição dos grupos OH, suprimidos durante a reacção de reticulação, ou seja, existe uma diminuição da hidrofília da membrana.

Quanto aos resultados dos ângulos de contacto, observa-se que no caso das membranas de PVA reticuladas com HMDII, à medida que a percentagem de reticulação aumenta o ângulo de contacto também aumenta, excetuando no caso do ângulo de contacto da membrana PVA10K10ISH8_B. Nesta membrana o ângulo de contacto diminui abruptamente, possivelmente devido à presença de uma porção de PVA na lamela com menos reticulante ou à existência de uma fraca homogeneização do reticulante. A análise da evolução dos valores dos ângulos de contacto com o aumento da percentagem de reticulação, demonstra que cada gota apresenta menos afinidade com a superfície, ou seja, existe uma diminuição da hidrofília das membranas com o aumento da percentagem de reticulação [78].

Comparando ambos os ensaios de inchamento em água e metanol das membranas de PVA reticuladas com glutaraldeído e hexametilenodiisocianato, verifica-se que para uma mesma percentagem de reticulação os valores de inchamento do PVA reticulado com HMDII são muito superiores aos valores correspondentes obtidos com as membranas reticuladas com glutaraldeído. Este resultado, pode ser explicado pelo menor comprimento das cadeias de GA, as quais limitam o inchamento das membranas mais que as cadeias de HMDII.

3.1.3 Análise das membranas por FTIR

Os espectros de FTIR foram normalizados e as principais zonas de vibração das ligações foram associadas a diferentes grupos funcionais presentes nas membranas. Na Figura 3.7 apresentam-se os espectros de infravermelho obtidos para as membranas reticuladas com diferentes percentagens de reticulação (2, 4, 6, 8 e 10%) de HMDII.

Nos espectros IV apresentados na Figura 3.7 é possível identificar as bandas referentes às seguintes ligações presentes nas membranas: a banda corresponde à ligação O-H está situada a 3550-3200 cm^{-1} do espectro e é referente a ligações intramoleculares e intermoleculares presentes na estrutura do PVA [94,95]; as bandas correspondem à ligação C-H e aos grupos CH_2 estão situadas a 3000-2840 cm^{-1} do espectro e são referentes aos grupos alquilo presentes na membrana [94,95]; a banda devida à ligação C=O (carbonilo) está situada cerca de 1700 cm^{-1} do espectro [95] e resulta principalmente da presença do reticulante, ou seja, surge a partir do processo de reticulação entre o HMDII e as cadeias de PVA (ver Figura 3.5); e por fim as vibrações do grupo C-O-C estão situadas a 1150-1085 cm^{-1} [94] e correspondem a ligações estabelecidas entre o PVA e as extremidades da cadeia do reticulante.

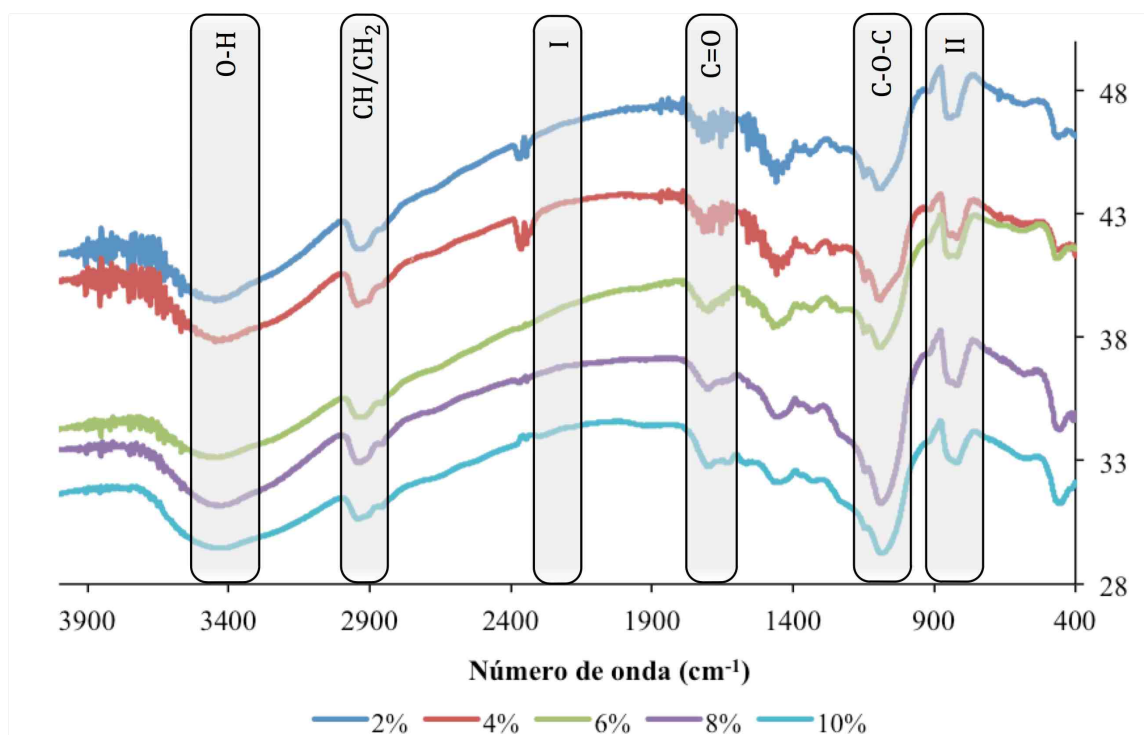


Figura 3.7 – Espectro de infravermelho das membranas com diferentes percentagens de reticulação com HMDII.

Nos espectros IV da Figura 3.7 são realçadas as seguintes regiões: a região I onde não se verifica a presença de uma banda a 2275 cm^{-1} correspondente ao grupo -R-N=C=O que existe nas extremidades da molécula de HMDII [84] e a região II onde existe uma banda a $895,3\text{-}856,5\text{ cm}^{-1}$ que corresponde às vibrações sindiotáticas e isotáticas do esqueleto (matriz) do PVA (ver Figura 3.8) [93]. Com base na inexistência de uma banda na região I e com uma banda a 1700 cm^{-1} para a ligação C=O , então pode-se afirmar que a reacção de reticulação entre o HMDII e os grupos O-H das cadeias de PVA foi completa em todas as membranas com diferentes percentagens de reticulação.

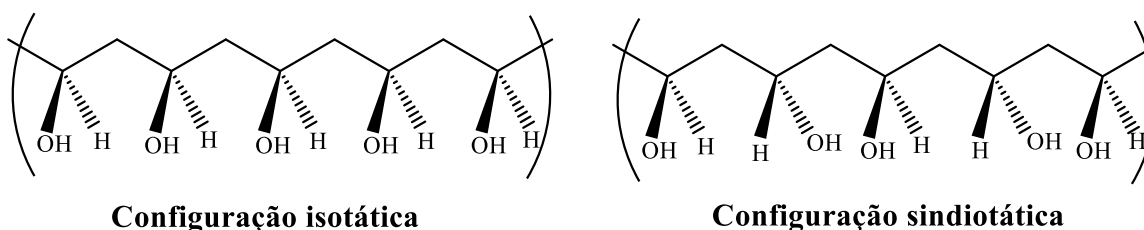


Figura 3.8 – Representação molecular das configurações isotáticas e sindiotáticas para as cadeias de PVA.

Quantitativamente é difícil de verificar uma variação da intensidade das bandas com o aumento da percentagem de reticulação. No entanto com o aumento da percentagem de reticulação, seria expectável a diminuição de intensidade da banda da ligação O-H e um aumento da intensidade da

banda do grupo C-O-C, uma vez que os grupos hidroxilo estão a ser consumidos na reacção de carbamatização com o HMDII e originando a formação de grupos C-O-C com as cadeias do PVA. Além disso, a intensidade da banda da ligação C=O deveria aumentar com o aumento da reticulação visto que o próprio agente reticulante apresenta estas ligações.

Dado que não foi possível obter pastilhas de KBr de igual concentração, então optou-se por realizar uma análise mais rigorosa das intensidades de cada banda, através dos rácios das transmitâncias entre os picos identificados nas bandas e um dado pico de referência para cada espectro. Neste caso, escolheu-se como pico de referência a banda a $895,3\text{-}856,5\text{ cm}^{-1}$, correspondente às vibrações sindiotáticas e isotáticas do esqueleto (matriz) do PVA [93], que aparenta ser praticamente constante em todos os espectros, independentemente da percentagem de reticulação da membrana.

Na Figura 3.9 apresentam-se os rácios das transmitâncias dos picos das ligações O-H, C=O, CH/CH₂ e C-O-C relativamente ao pico da banda a $895,3\text{-}856,5\text{ cm}^{-1}$ (esqueleto do PVA), para as amostras de membranas a 2, 4, 6, 8 e 10% de reticulação com HMDII.

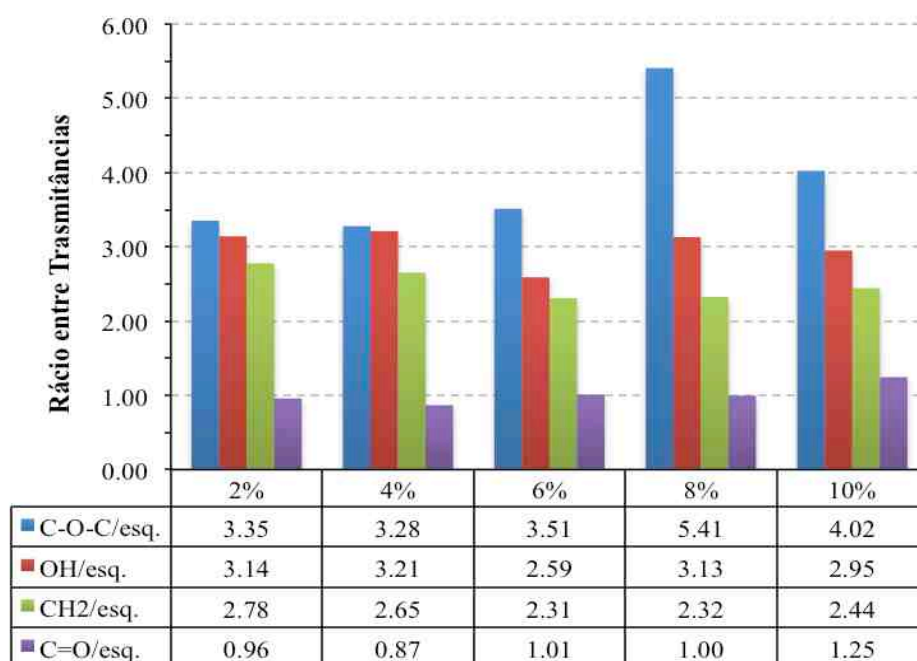


Figura 3.9 – Variação dos rácios de transmitância das diferentes ligações para as membranas com diferentes percentagens de reticulação de HMDII.

Analisando pormenorizadamente o gráfico da Figura 3.9, pode-se verificar que com o aumento da percentagem de reticulação das membranas não existe um aumento gradual do rácio das ligações C=O, CH₂ e C-O-C, e uma diminuição gradual do rácio da ligação O-H. No entanto, se for realizada uma análise geral dos valores dos rácios, verifica-se as seguintes situações: um aumento do rácio da ligação C-O-C entre as percentagens: 2%, 6% e 8%, um aumento do rácio da ligação CH₂ entre as percentagens: 6%, 8% e 10 % e um aumento do rácio da ligação C=O entre as percentagens:

4%, 6%, 8% e 10%. Quanto à diminuição do rácio da ligação O-H, esta situação verificou-se entre as seguintes percentagens: 4%, 8% e 10%, porém os valores de rácio para a ligação O-H podem ser influenciados e comprometidos pela possível adsorção de água atmosférica durante a preparação da pastilha de KBr. Desta forma, as tendências de aumento dos rácios CH₂, C=O e C-O-C, e de diminuição do rácio da ligação O-H anteriormente mencionados, estão em concordância com os resultados dos ensaios de inchamento e da medição dos ângulos de contacto, ou seja, parece existir uma diminuição do poder hidrofílico das membranas com o aumento da reticulação.

3.2 Catalisador livre

3.2.1 Reacção e mecanismos reacionais

O KIT6-SO₃H foi testado na reacção de esterificação do ácido palmítico com o metanol (ver Figura 3.10) em reactor *batch*, por forma a obter dados cinéticos. A partir das propostas de mecanismo construíram-se modelos cinéticos, os quais foram ajustados aos pontos experimentais. Considerou-se que o melhor ajuste obtido confere, pelo menos, algum suporte, à hipótese mecanística correspondente.

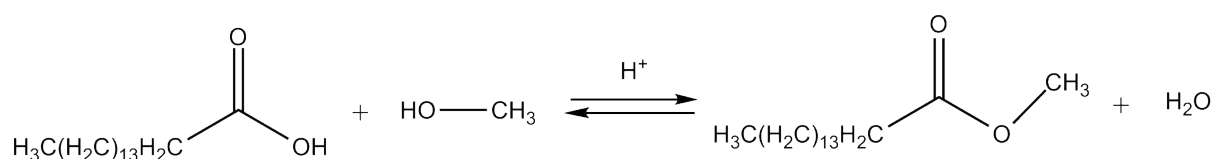


Figura 3.10 – Esquema reaccional da esterificação do ácido palmítico com o metanol e consequente formação de palmitato de metilo e água.

Neste trabalho, os principais mecanismos de catálise heterogénea testados por modelação cinética são: o mecanismo Pseudo-homogéneo, o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e o mecanismo de Rideal-Eley.

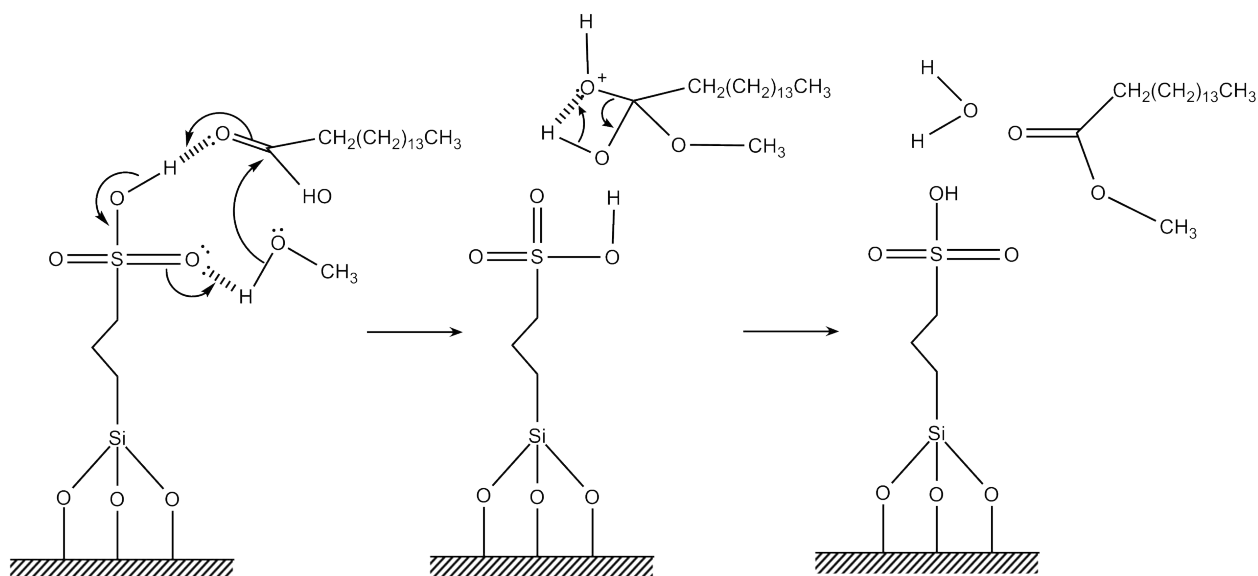


Figura 3.11 – Representação do mecanismo reaccional de Langmuir-Hinshelwood da esterificação do ácido palmítico com o metanol.

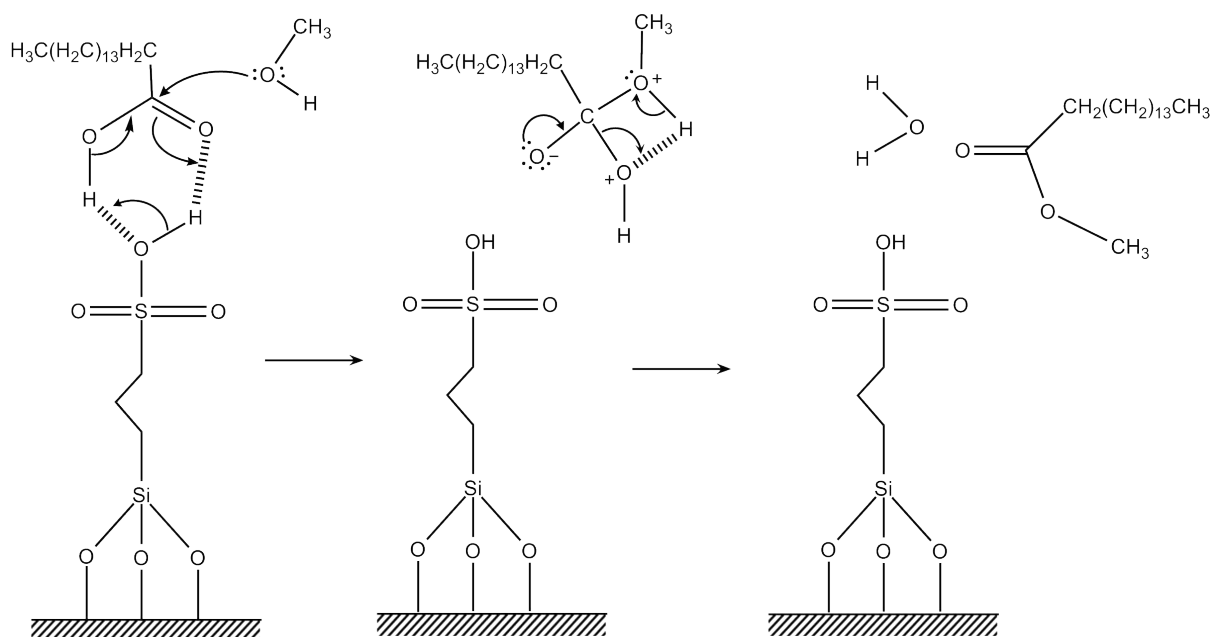


Figura 3.12 – Representação do mecanismo reaccional de Rideal-Eley da esterificação do ácido palmítico com o metanol.

3.2.2 Modelação dos ensaios catalíticos

Nesta secção, foram efectuados dois ensaios catalíticos com os dois catalisadores KIT6-SO₃H, ou seja com o KIT-6.A e o KIT-6.B (ver secção 3.1.1).

No ensaio catalítico conduzido sobre KIT-6.A, obteve-se os resultados experimentais de conversão ao longo do tempo apresentados na Figura 3.13.

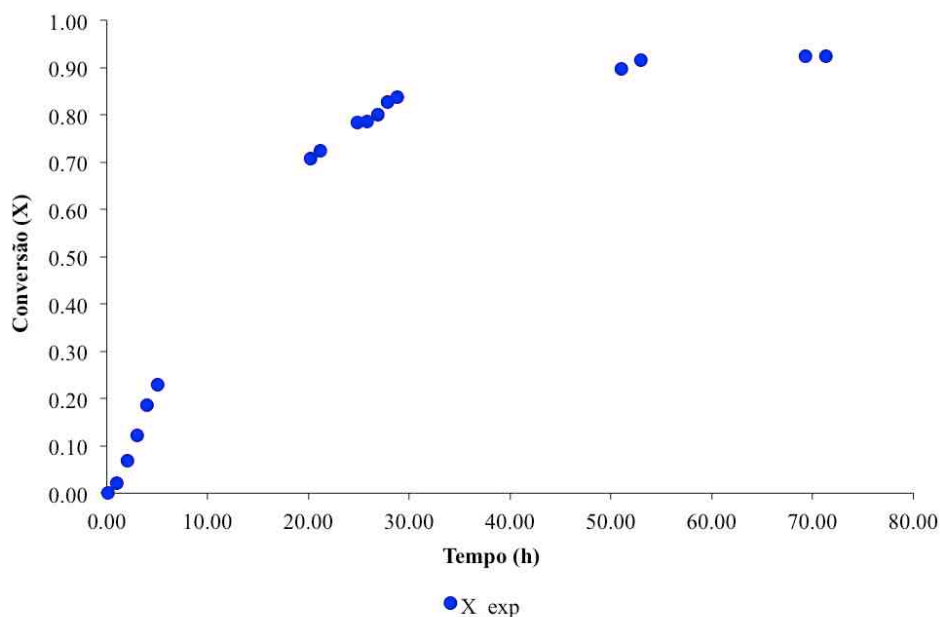


Figura 3.13 – Representação da evolução da conversão da reacção em função do tempo. (KIT-6.A)

Desta forma, verificou-se a formação de um patamar na curva de conversão correspondente à conversão de equilíbrio da reacção, a partir da qual foi possível obter o valor da constante de equilíbrio da reacção através da Equação 3.3. Os valores da constante de equilíbrio e da conversão de equilíbrio são apresentados na Tabela 3.6. O catalisador KIT-6.B mostrou-se muito menos activo que o KIT-6.A, não se tendo atingido a conversão de equilíbrio em tempo útil (ver Figura 3.16).

$$K_e = \frac{X_e^2}{(1 - X_e)(\theta_B - X_e)} \quad (Eq. 3.3)$$

onde, K_e corresponde á constante de equilíbrio da reacção, X_e é conversão de equilíbrio da reacção e θ_B é definido como a razão entre a concentração inicial de metanol (reagente de excesso – B) e a concentração inicial de ácido palmítico (reagente limitante – A).

A constante de equilíbrio da reacção obtida a partir do valor da conversão de equilíbrio experimental é independente das propostas mecanísticas, pois é uma constante termodinâmica do sistema que apenas varia com a temperatura.

Tabela 3.6 – Valores de K_e e X_e obtidos com base nos dados experimentais.

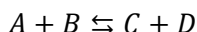
X_e	K_e
0,9246	0,3777

Uma vez que a curva cinética obtida com o catalisador KIT-6.A permite uma boa definição da conversão de equilíbrio, então foi esta a curva escolhida para a selecção do melhor modelo cinético, de entre os modelos desenvolvidos a partir das diferentes propostas mecanísticas. Os principais parâmetros obtidos pelo modelo cinético de melhor ajuste aos pontos experimentais da Figura 3.14, são então utilizados para a modelação dos resultados experimentais obtidos, em reactor *batch*, com as membranas catalíticas reticuladas com GA.

O melhor modelo seleccionado com base nos resultados obtidos com o catalisador KIT-6.A, foi aplicado aos resultados obtidos com o catalisador KIT-6.B, o que permitiu obter os correspondentes parâmetros, os quais foram usados na modelação dos resultados experimentais obtidos, em reactor *batch*, pelas membranas catalíticas reticuladas com HMDII.

Para os valores do ensaio experimental com o catalisador KIT-6.A foram testados os seguintes modelos cinéticos: modelo Pseudo-homogéneo (PH); modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) com reacção de superfície a controlar, com a adsorção de ácido palmítico a controlar, com a adsorção de metanol a controlar e com a dessorção de água a controlar; modelo Eley-Rideal (ER) com a reacção de superfície a controlar e com a adsorção de ácido palmítico a controlar.

O modelo pseudo-homogéneo (PH) assume que a reacção ocorre apenas em fase líquida, ou seja, a reacção ocorre entre moléculas não adsorvidas, apesar de todas as espécies envolvidas terem a capacidade de adsorver nos centros activos. A equação química pode então ser descrita da seguinte forma:



onde,

$A \equiv \text{Ácido palmítico}$

$B \equiv \text{Metanol}$

$C \equiv \text{Água}$

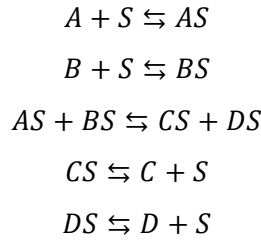
$D \equiv \text{Palmitato de metilo}$

Com base na lei cinética é possível obter a variação da conversão da reacção ao longo do tempo segundo a equação 3.4 (ver Anexo C.1).

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{V_t} k' C_{A_0} \left((1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_e} \right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde, W corresponde á massa de catalisador utilizada no teste catalítico (g_{cat}), V_t é o volume da mistura reaccional (cm^3), k' é a constante cinética ($\text{cm}^6 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), C_{A_0} é a concentração inicial da espécie A ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$), X é a conversão da reacção e θ_B é definido como a razão entre a concentração inicial do reagente de excesso B e a concentração inicial do reagente limitante A.

O modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) assume que todos os componentes da mistura reaccional adsorvem nos centros activos e que a reacção ocorre entre os reagentes adsorvidos, o que corresponde ao mecanismo reaccional seguinte:



onde,

$A \equiv \text{Ácido palmítico}$

$B \equiv \text{Metanol}$

$C \equiv \text{Água}$

$D \equiv \text{Palmitato de metilo}$

$S \equiv \text{Centro activo do catalisador}$

No caso de mecanismos reaccionais com passos consecutivos, a velocidade da reacção global corresponde à velocidade do passo mais lento (passo controlador). Desta forma, consoante a escolha do passo controlador do mecanismo, podem ser obtidos diferentes perfis da variação da conversão ao longo do tempo. As equações, a seguir apresentadas, descrevem a variação da conversão ao longo do tempo admitindo a adsorção dos diferentes reagentes, a reacção de superfície e a dessorção de um produto como passos controladores do mecanismo, e resultam da condensação do balanço molar com a lei cinética, sendo as correspondentes deduções exibidas no Anexo C.2.

Mecanismo admitindo a reacção de superfície como passo controlador (LH-RS):

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_s K_A K_B C_t^2 C_{A_0} \left((1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_e} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1-X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)^2} \quad (Eq. 3.5)$$

Mecanismo admitindo a adsorção do ácido palmítico como passo controlador (LH-RA):

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_a C_t \left((1-X) - \frac{X^2}{K_e (\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_{A_0} X^2}{(\theta_B - X)} + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)} \quad (Eq. 3.6)$$

Mecanismo admitindo a adsorção do metanol como passo controlador (LH-RB):

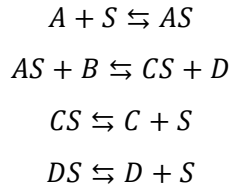
$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_b C_t \left((\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_e (1 - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_{A_0} X^2}{(1 - X)} + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)} \quad (Eq. 3.7)$$

Mecanismo admitindo a dessorção da água como passo controlador (LH-RC):

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_c C_t \left(K_e \frac{(1 - X)(\theta_B - X)}{X} - X \right)}{\left(1 + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_A C_{A_0} (1 - X) + \frac{K_S K_A K_B}{K_D} \frac{C_{A_0} (1 - X)(\theta_B - X)}{X} + K_D C_{A_0} X \right)} \quad (Eq. 3.8)$$

onde K_A , K_B , K_C e K_D são as constantes de adsorção das espécies A, B, C e D ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$), respectivamente, k_s , k_a , k_b e k_c são as constantes cinéticas de cada passo elementar, respectivamente, e C_t corresponde á concentração de centros activos do catalisador ($\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

O modelo Eley-Rideal (ER) pressupõe que apesar de todos os compostos da mistura reaccional terem a capacidade de interagir com os centros activos do catalisador, a reacção ocorre apenas entre uma molécula de reagente adsorvida no centro activo do catalisador e uma molécula do outro reagente não adsorvida, como descrito pelo seguinte mecanismo:



onde,

$A \equiv \text{Ácido palmítico}$

$B \equiv \text{Metanol}$

$C \equiv \text{Água}$

$D \equiv \text{Palmitato de metilo}$

$S \equiv \text{Centro activo do catalisador}$

Tal como no modelo Langmuir-Hinshelwood, no modelo Eley-Rideal a velocidade global da reacção é determinada pela velocidade do passo controlador do mecanismo. Assim assumiram-se as seguintes hipóteses: i) o passo controlador é a reacção de superfície; ii) o passo controlador é a adsorção do ácido palmítico. Em seguida, apresentam-se as equações resultantes da condensação do

balanço molar com a lei cinética correspondentes a ambas as hipóteses, sendo as respectivas deduções apresentadas no Anexo C.3.

Mecanismo admitindo a reacção de superfície como passo controlador (ER-RS):

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_s K_A C_t C_{A_0} \left((1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_e} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1-X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X \right)} \quad (Eq. 3.9)$$

Mecanismo admitindo a adsorção do ácido palmítico como passo controlador (ER-RA):

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_a C_t \left((1-X) - \frac{X^2}{K_e (\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_D}{K_S} \frac{C_{A_0} X^2}{(\theta_B - X)} + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X \right)} \quad (Eq. 3.10)$$

onde K_A , K_B , K_C e K_D são as constantes de adsorção das espécies A, B, C e D ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$), respectivamente, k_s e k_a são as constantes cinéticas da reacção de superfície e do passo de adsorção da espécie A, respectivamente e C_t corresponde à concentração de centros activos do catalisador ($\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Pela análise dos dados, verificou-se que os modelos apresentavam um melhor ajuste aos valores iniciais de conversão experimental, caso fosse introduzido uma variação da atividade do catalisador ao longo do tempo da reacção. Ou seja, existe inicialmente um efeito indutivo nas partículas de catalisador devido à presença de compostos orgânicos que não foram eliminados durante o processo de síntese, tanto na preparação do suporte de sílica como no processo de ancoragem dos grupos sulfónicos. Uma explicação possível para o efeito indutivo é a lixiviação desses compostos do sistema poroso das partículas de catalisador para a solução homogénea, durante as primeiras horas de reacção.

Estes compostos orgânicos podem bloquear o acesso ao sistema poroso do catalisador, pelo que, à medida que ocorre o processo de lixiviação, a concentração de centros activos do catalisador acessíveis aos reagentes aumenta. Desta forma, a variação da concentração de centros activos acessíveis, ao longo do tempo, pode ser expressa pela equação 3.11.

$$C_t = C_{t_0} \left(1 - \exp(-k_{act} t) \right) \quad (Eq. 3.11)$$

onde C_t corresponde á concentração de centros activos do catalisador num instante t do tempo da reacção ($\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$), C_{t_0} corresponde á concentração total de centros activos do catalisador ($\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) e k_{act} é a constante de ativação (h^{-1}).

Desta forma, o ajuste de cada modelo às conversões experimentais ao longo tempo foi realizada recorrendo ao *software* de optimização *Solver* do EXCEL[®], que ajusta os parâmetros do modelo de forma iterativa com o objectivo de minimizar o somatório do desvio quadrático (erro) entre os valores da conversão experimentais e os valores calculados.

Na Tabela 3.7 são apresentados os valores optimizados do somatório do desvio quadrático (erro) para cada modelo utilizado na modelação cinética dos resultados experimentais.

Tabela 3.7 – Valores do somatório do desvio quadrático para os diferentes modelos utilizados.

Modelo cinético	Valor do somatório de $(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})^2$
PH	$1,315 \times 10^{-2}$
LH-RS	$8,579 \times 10^{-4}$
LH-RA	$7,695 \times 10^{-3}$
LH-RB	$8,295 \times 10^{-4}$
LH-RC	$7,966 \times 10^{-4}$
ER-RS	$9,564 \times 10^{-4}$
ER-RA	$1,197 \times 10^{-3}$

Com base na análise dos valores obtidos na Tabela 3.7, verifica-se que o modelo correspondente ao valor do mínimo do somatório do desvio quadrático, corresponde ao modelo Langmuir-Hinshelwood em que o passo controlador da reacção é a dessorção da água (ver Figura 3.14). Quanto à modelação pelo modelo Langmuir-Hinshelwood é previsível que o passo controlador da reacção seja a dessorção de água, visto que os grupos sulfónicos dos centros activos do catalisador apresentam uma elevada hidrofília, ou seja, a sua hidrofília pode originar a formação de aglomerados de moléculas de água à volta dos centros activos ácidos do catalisador. Esta situação pode afectar a atividade do catalisador e diminuir a acessibilidade das moléculas de ácido palmítico, pois estas apresentam algum carácter hidrofóbico devido à longa cadeia carbonada.

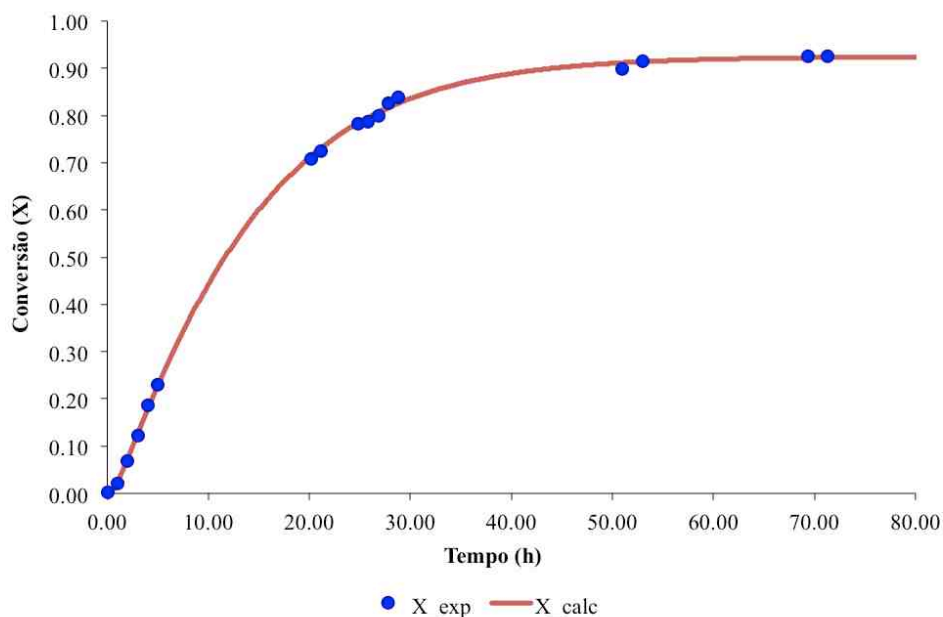


Figura 3.14 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RC aos resultados experimentais (KIT-6.A).

Na Tabela 3.8, são apresentados os valores otimizados para as constantes de adsorção e para as constantes cinéticas do modelo de Langmuir-Hinshelwood em que o passo controlador da reacção é a dessorção de C (água). Em Anexo C.4. encontram-se os resultados do ajuste obtidos para os outros modelos testados.

Tabela 3.8 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a dessorção da água como o passo controlador (KIT-6.A).

k_c ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	K_A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_B ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_C ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_D ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	k_{act} (h^{-1})
27,197	0,047	0,289	1,285	0,665	1,351

Analisando os resultados obtidos para as constantes de adsorção dos compostos, verifica-se que nos reagentes a adsorção do metanol é mais elevada que a do ácido palmítico, situação compreensível visto a superfície do catalisador ser hidrofílica. Além disso, o relativo carácter hidrofóbico e o elevado tamanho da molécula de ácido palmítico dificulta o seu processo de adsorção. De notar que o valor muito baixo da constante de adsorção do ácido (Tabela 3.8) confere algum suporte a esta hipótese. Quanto aos produtos de reacção, as constantes de adsorção sugerem que as moléculas de água tendem, mais que as moléculas do éster, a permanecer adsorvidas. Esta situação pode ser explicada pela possibilidade das moléculas de água formarem pontes de hidrogénio com os centros activos do catalisador e com os grupos silanol da sílica.

Para o segundo ensaio com catalisador KIT-6.B apenas foi aplicado o modelo cinético que melhor conseguiu modelar os dados experimentais do primeiro ensaio, ou seja, o modelo LH-RC.

Aplicando o mesmo procedimento realizado para o ajuste no primeiro ensaio, obteve-se a seguinte modelação cinética (ver Figura 3.15).

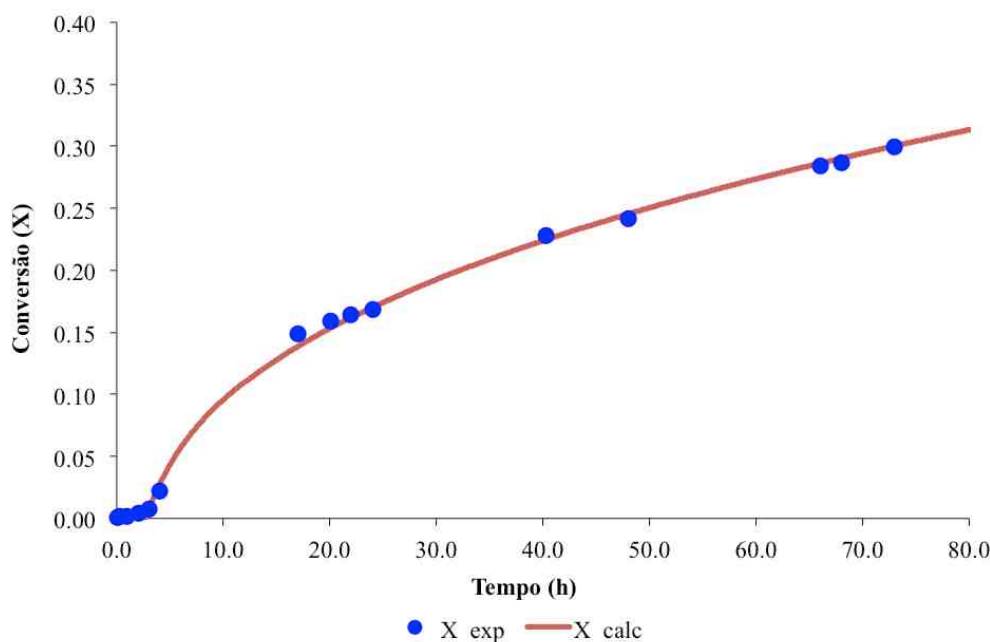


Figura 3.15 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RC aos resultados experimentais (KIT-6.B).

Tabela 3.9 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a dessorção da água como o passo controlador (KIT-6.B).

k_c ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	K_A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_B ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_C ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_D ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	k_{act} (h^{-1})
70,758	0,463	17,237	0,144	0,040	10,732

Com base nos resultados obtidos, a partir da modelação cinética dos dados experimentais (ver Tabela 3.9) do ensaio catalítico com KIT-6.B, verifica-se que a relação entre os diferentes valores de adsorção e dessorção dos compostos é idêntica à estabelecida com a modelação cinética do ensaio catalítico com KIT-6.A. No entanto o período de indução do catalisador, devido à lixiviação dos compostos orgânicos presentes nos poros do catalisador após a sua síntese, é bastante superior relativamente ao ensaio catalítico com o KIT-6.A. Esta situação corresponde a um elevado valor da constante de ativação do catalisador KIT-6.B.

A síntese do catalisador KIT-6.B foi realizada com menos ciclos experimentais de ancoragem dos grupos tiol na superfície da sílica mesoporosa do que o catalisador KIT-6.A, mas mesmo assim apresenta um valor mais elevado da constante cinética da reacção, por centro activo (ver Tabela 3.9). Uma possível explicação pode ser a ocorrência de um menor número de pontes de hidrogénio entre grupos sulfónicos, por estes, no KIT-6.B, se encontrarem mais isolados.

3.1 Testes de atividade catalítica das membranas em reactor *Batch*

Os testes catalíticos realizados com membranas em reactor *batch* (ver secção 2.8) permitiram avaliar o efeito da reticulação e do tipo de reticulante nas propriedades de sorção e de transporte dos compostos da mistura reaccional nas membranas catalíticas. Desta forma, em cada ensaio em reactor *batch* a conversão experimental de ácido palmítico em palmitato de metilo foi seguida ao longo do tempo.

Deve ser realçado que as membranas de PVA reticuladas com glutaraldeído apresentam partículas de catalisador imobilizadas provenientes da síntese do KIT-6.A, enquanto que as membranas reticuladas com hexametilenediisocianato utilizaram catalisador KIT-6.B. Com base nos ensaios catalíticos com as membranas, obtiveram-se os resultados experimentais apresentados nas Figura 3.16 e Figura 3.17.

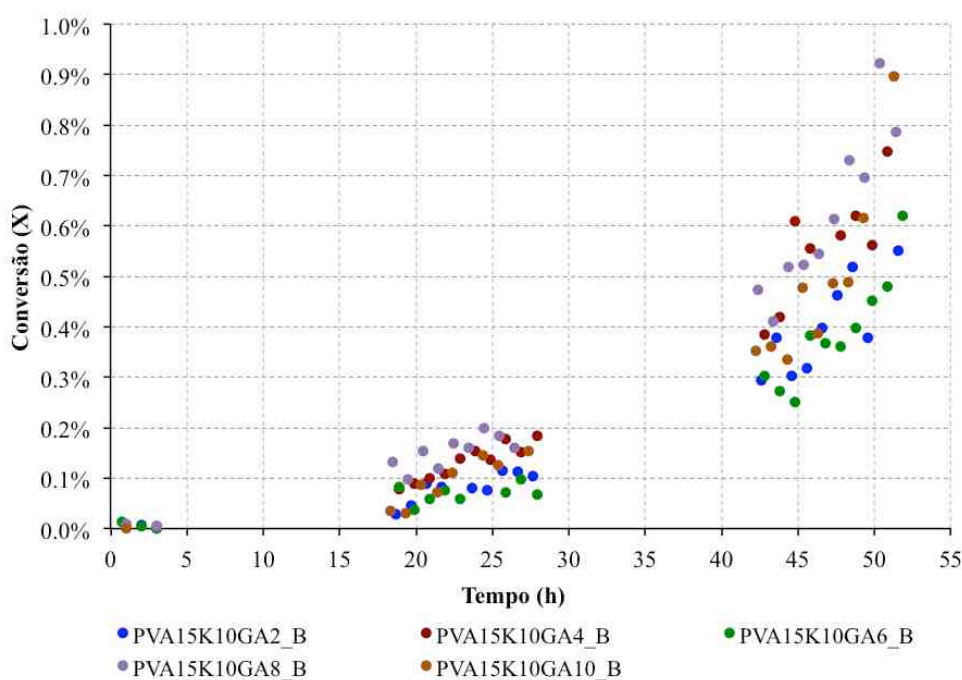


Figura 3.16 – Representação da evolução da conversão da reacção em função do tempo para membranas reticuladas com diferentes percentagens de GA.

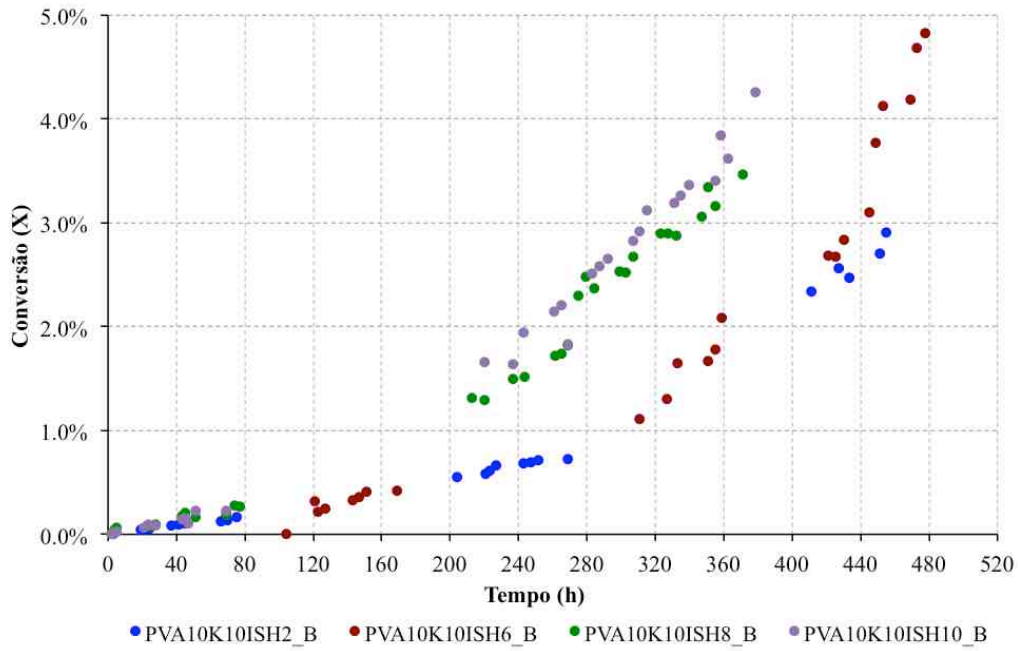


Figura 3.17 – Representação da evolução da conversão da reacção em função do tempo para membranas reticuladas com diferentes percentagens de HMDII.

3.1.1 Modelo cinético difusional

Com a finalidade de melhor efectuar a avaliação dos efeitos, quer da natureza do reticulante quer do grau de reticulação, nas propriedades de transporte e de sorção das membranas, foi então elaborado um modelo cinético difusional, consistindo na conjugação entre um balanço molar ao reactor e o balanço molar à membrana. Como lei cinética, foi usada a correspondente ao melhor modelo cinético, apresentado na secção 3.3.2.

3.1.1.1 Balanço molar ao reactor

Lei cinética:

$$-r_{A_{obs}} = \frac{\eta k' C_{A_0} \left(K_e \frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} - X \right)}{1 + K_A C_{A_0} (1-X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C K_e C_{A_0} \frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} + K_D C_{A_0} X} \quad (Eq. 3.12)$$

com,

$$k' = k_c C_t \quad K_e = \frac{K_S K_A K_B}{K_C K_D} \quad \theta_B = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} \quad K_S = \frac{K_C K_D K_e}{K_A K_B}$$

onde K_A , K_B , K_C e K_D são as constantes de adsorção das espécies A, B, C e D ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), respectivamente, k_c é a constante cinética da reacção de adsorção da espécie C ($\text{dm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), k' é a constante cinética aparente da reacção global ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), C_{A_0} e C_{B_0} correspondem às concentrações iniciais (M) das espécies A e B respectivamente, C_t corresponde à concentração de centros activos do catalisador ($\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) e η é o factor de efectividade, obtido por integração da equação de balanço à membrana.

Equação de balanço molar ao reactor:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{C_{A_0} V} (-r_{A_{\text{obs}}}) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

onde V corresponde ao volume da mistura reaccional (dm^3) e W corresponde á massa de catalisador presente no reactor (g_{cat}).

3.1.2.1 Balanço molar à membrana

Como as partículas de catalisador se encontram imobilizadas na matriz polimérica da membranas de PVA, então na lei cinética será necessário alterar as concentrações das espécies, pois as concentrações dos compostos na membrana variam consoante a sua constante de sorção na superfície da membrana e a sua própria difusividade ao longo da membrana.

Logo, ao longo da membrana existe um dado perfil de concentração dos compostos e consequentemente um perfil de conversão (ver Figura 3.18).

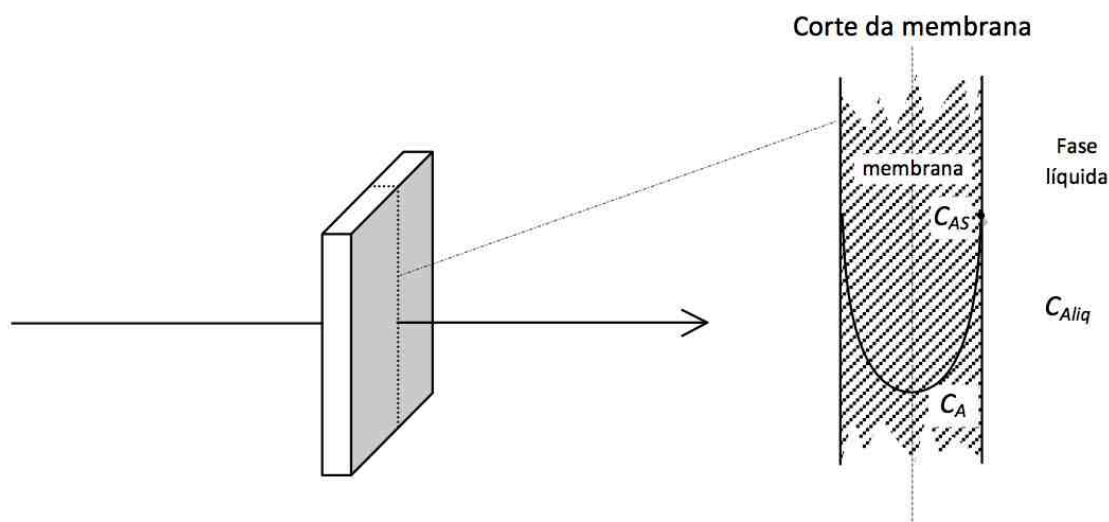


Figura 3.18 – Representação esquemática da membrana e do perfil de concentração da espécie A.

Lei cinética:

$$-r_A = \frac{k' C_{AS} \left(K_e \frac{(1-X_m)(\theta_{Bm} - X_m)}{\theta_{Dm} - X_m} - (\theta_{Cm} - X_m) \right)}{1 + K_A C_{AS} (1-X_m) + K_B C_{AS} (\theta_{Bm} - X_m) + K_C K_e C_{AS} \frac{(1-X_m)(\theta_{Bm} - X_m)}{\theta_{Dm} - X_m} + K_D C_{AS} (\theta_{Dm} - X_m)} \quad (Eq. 3.14)$$

Considerando a membrana como um micro-reactor em que a entrada corresponde à superfície externa. Logo, X_m corresponde à conversão na membrana, enquanto que C_{AS} , C_{BS} , C_{CS} e C_{DS} são as concentrações dos componentes da mistura reaccional na superfície, no lado da membrana.

$$\theta_{Bm} = \frac{C_{BS}}{C_{AS}}, \quad \theta_{Cm} = \frac{C_{CS}}{C_{AS}}, \quad \theta_{Dm} = \frac{C_{DS}}{C_{AS}}, \quad X_m = \frac{C_{AS} - C_{Am}}{C_{AS}}$$

Da mesma forma, que as constantes de sorção das espécies nas membranas correspondem às seguintes equações:

$$K_{sA} = \frac{C_{AS}}{C_{Aliq}}, \quad K_{sB} = \frac{C_{BS}}{C_{Bliq}}, \quad K_{sC} = \frac{C_{CS}}{C_{Cliq}}, \quad K_{sD} = \frac{C_{DS}}{C_{Dliq}}$$

No entanto, os valores das constantes de sorção a utilizar nas diferentes modelações dos dados experimentais, são obtidos com base nos valores experimentais da caracterização das membranas.

Tabela 3.10 – Valores das constantes de sorção para o metanol e água para as diferentes membranas.

Código da membrana	K _{sB}	K _{sC}
PVA15K10GA2_B	0,358	2,307
PVA15K10GA4_B	0,203	1,782
PVA15K10GA6_B	0,182	1,080
PVA15K10GA8_B	0,322	2,038
PVA15K10GA10_B	0,303	1,703
PVA10K10ISH2_B	2,246	3,535
PVA10K10ISH4_B	2,069	3,585
PVA10K10ISH6_B	1,853	2,827
PVA10K10ISH8_B	1,560	3,103
PVA10K10ISH10_B	1,645	2,532

Os valores das constantes de sorção para o ácido palmítico e para o palmitato de metilo tiveram de ser postulados, devido à elevada dificuldade de obtenção destes valores a nível experimental. No entanto tendo em conta a elevada hidrofília das membranas comprovada pelos ensaios de inchamento (ver Tabelas 3.4 e 3.5), então admitiu-se que os valores de sorção destas espécies eram relativamente reduzidos. Assim, em todas as membranas e independentemente da percentagem de reticulação, foram utilizados os valores presentes na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Valores de sorção para o ácido palmítico e palmitato de metilo.

K_{sA}	K_{sD}
0,0175	0,010

Com base nas constantes de sorção das diferentes espécies da mistura reaccional, será possível obter a equação de velocidade na membrana (equação 3.14) em termos da conversão no reactor.

Logo, assumindo que o número de moles de ácido palmítico na membrana é desprezável face ao número de moles de ácido na fase líquida, então temos:

$$N_A = N_{Am} + N_{Aliq} \approx N_{Aliq} = N_{A_0} (1 - X)$$

$$C_{AS} = K_{sA} C_{Aliq} = K_{sA} C_{A_0} (1 - X) \quad (Eq. 3.15)$$

Assumindo o mesmo pressuposto para o caso do palmitato de metilo, então obtemos:

$$C_{DS} = K_{sD} C_{Dliq} = K_{sD} C_{A_0} X$$

$$(Eq. 3.16)$$

No caso da água e do metanol, como quando se verifica um elevado inchamento da membrana, não é possível desprezar o número de moles na membrana face ao respectivo número de moles presente na fase líquida. Logo, obtemos as seguintes equações:

$$N_C = N_{Cm} + N_{Cliq} = N_{A_0} X$$

$$N_{Cm} \approx N_{CS}$$

$$N_{Cliq} = N_{A_0} X - N_{CS} \quad \text{logo} \quad K_{sC} = \frac{C_{CS}}{C_{Cliq}} = \frac{N_{CS} V_{liq}}{V_m (N_{A_0} X - N_{CS})}$$

$$K_{sC} = \frac{N_{CS} V_{liq}}{V_m N_{A_0} X - V_m N_{CS}} \quad (Eq. 3.17)$$

Então com base na equação 3.17 e considerando que o inchamento é muito elevado, consideramos que a concentração de C na membrana é igual à concentração de C na superfície, sendo dada por:

$$\frac{N_{CS}}{V_m} = \frac{K_{sC} N_{A_0} X}{V_{liq} + K_{sC} V_m} = \frac{K_{sC} \frac{N_{A_0}}{V_{liq}} X}{1 + \frac{K_{sC} V_m}{V_{liq}}}$$

$$C_{CS} = \frac{K_{sC} C_{A_0} X}{1 + \frac{K_{sC} V_m}{V_{liq}}} \quad (Eq. 3.18)$$

Realizando o mesmo tipo de raciocínio para o caso da concentração de metanol na superfície da membrana, obtém-se a seguinte expressão:

$$C_{BS} = \frac{K_{sB} C_{A_0} (\theta_B - X)}{1 + \frac{K_{sB} V_m}{V_{liq}}} \quad (Eq. 3.19)$$

Nos ensaios catalíticos realizados, o metanol encontra-se em largo excesso, logo a equação 3.19 pode ser simplificada na seguinte expressão:

$$C_{BS} = K_{sB} C_{Bliq} = K_{sB} C_{A_0} (\theta_B - X) \quad (Eq. 3.20)$$

Desta forma, com base nas expressões da concentração das diferentes espécies na superfície da membrana temos:

$$\theta_{Bm} = \frac{K_{sB} (\theta_B - X)}{K_{sA} (1 - X)}, \quad \theta_{Cm} = \frac{K_{sC} X}{K_{sA} \left(1 + \frac{K_{sC} V_m}{V_{liq}} \right) (1 - X)}, \quad \theta_{Dm} = \frac{K_{sD}}{K_{sA} (1 - X)}$$

Realizando as devidas substituições na lei cinética na membrana obtemos a seguinte expressão em termos da conversão no reactor:

$$-r_A = \frac{k' C_{AS} \left(K_e \frac{\left(\frac{C_{Am}}{C_{AS}} \right) \left(\frac{K_{sB}(\theta_B - X)}{K_{sA}(1-X)} - 1 + \frac{C_{Am}}{C_{AS}} \right)}{\frac{K_{sD}X}{K_{sA}(1-X)} - 1 + \frac{C_{Am}}{C_{AS}}} - \left(\frac{K_{sC}X}{K_{sA} \left(1 + \frac{K_{sC}V_m}{V_{liq}} \right) (1-X)} - 1 + \frac{C_{Am}}{C_{AS}} \right) \right)}{1 + K_A C_{AS} \left(\frac{C_{Am}}{C_{AS}} \right) + K_B C_{AS} \left(\frac{K_{sB}(\theta_B - X)}{K_{sA}(1-X)} - 1 + \frac{C_{Am}}{C_{AS}} \right) + K_C K_e C_{AS} \frac{\left(\frac{C_{Am}}{C_{AS}} \right) \left(\frac{K_{sB}(\theta_B - X)}{K_{sA}(1-X)} - 1 + \frac{C_{Am}}{C_{AS}} \right)}{\frac{K_{sD}X}{K_{sA}(1-X)} - 1 + \frac{C_{Am}}{C_{AS}}} + K_D C_{AS} \left(\frac{K_{sD}X}{K_{sA}(1-X)} - 1 + \frac{C_{Am}}{C_{AS}} \right)} \quad (Eq. 3.21)$$

Contudo a equação 3.21 pode ser simplificada caso utilizemos variáveis adimensionais, logo temos:

$$\psi = \frac{C_{Am}}{C_{AS}}, \quad \lambda = \frac{z}{\delta}, \quad C_{Am} = C_{AS} \psi, \quad z = \delta \lambda, \quad X_m = \frac{C_{AS} - C_{Am}}{C_{AS}} = 1 - \psi$$

$$dC_{Am} = C_{AS} d\psi, \quad dz = \delta d\lambda, \quad d^2 C_{Am} = C_{AS} d^2 \psi$$

$$-r_A(\psi) = \frac{k' C_{AS} \left(K_e \frac{\psi(\theta_{Bm} - 1 + \psi)}{\theta_{Dm} + 1 - \psi} - (\theta_{Cm} + 1 - \psi) \right)}{1 + K_A C_{AS} \psi + K_B C_{AS} (\theta_{Bm} - 1 + \psi) + K_C K_e C_{AS} \frac{\psi(\theta_{Bm} - 1 + \psi)}{\theta_{Dm} + 1 - \psi} + K_D C_{AS} (\theta_{Dm} + 1 - \psi)} \quad (Eq. 3.22)$$

O principal objectivo da modelação dos dados experimentais dos ensaios catalíticos é a obtenção do valor da difusividade do ácido palmítico que optimiza o ajuste do modelo. Desta forma, será necessário relacionar o factor de efectividade (η) e consequentemente o módulo de Thiele (ϕ) com a difusividade do ácido palmítico, pois na equação de balanço molar ao reactor a velocidade da reacção observada encontra-se dependente do valor do factor de efectividade.

O modelo de ajuste aos dados experimentais da conversão em função do tempo, para as reacções de membrana em *batch*, tem por base os seguintes pressupostos [80]:

- A reacção ocorre em condições isotérmicas e isobáricas;
- Difusão unidirecional;
- Transporte Fickiano através da membrana;
- Condição de estado pseudo-estacionário para a difusão e reacção dentro da membrana;
- A resistência ao transporte de ambos os reagentes do *bulk* até à superfície da membrana é nula;
- As isotérmicas de sorção em equilíbrio entre a fase líquida e a membrana são lineares;
- Devido ao largo excesso de metanol nos ensaios catalíticos, a difusividade do metanol é considerada como muito superior relativamente à difusividade do ácido palmítico, logo o modelo é completamente insensível a alterações da difusividade do metanol;

- O valor da difusividade do ácido palmítico encontra-se dependente da concentração da água formada de acordo com a seguinte equação:

$$D_e = D_{e_0} \exp\left(\frac{\alpha C_{CS}}{\gamma + \beta C_{CS}}\right) \quad (Eq. 3.23)$$

onde, D_{e_0} corresponde à difusividade inicial ($\text{dm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) enquanto que α , β e γ são parâmetros da equação e correspondem à expansão do valor de difusividade, à contração da velocidade de expansão da difusividade e à extensão do período de indução, respectivamente.

O factor de efectividade (η) é obtido pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{-r_{Aobs}}{-r_A(1)} \quad (Eq. 3.24)$$

Considerar a membrana inteira ou cortada aos pedaços é indiferente para o cálculo da velocidade observada, logo obtém-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} -r_{Aobs} &= \frac{-J_{Az}|_{z=\delta} 2 \pi R^2}{2 \delta \pi R^2 \rho_m} = \frac{-J_{Az}|_{z=\delta}}{\delta \rho_m} \\ J_{Az}|_{z=\delta} &= -D_e \left. \frac{dC_{Am}}{dz} \right|_{z=\delta} \\ -r_{Aobs} &= \frac{D_e}{\delta \rho_m} \left. \frac{dC_{Am}}{dz} \right|_{z=\delta} = \frac{D_e C_{AS}}{\delta^2 \rho_m} \left. \frac{d\psi}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} \end{aligned} \quad (Eq. 3.25)$$

A velocidade intrínseca é obtida por:

$$-r_A(1) = \frac{k' C_{AS} \left(K_e \frac{\theta_{Bm}}{\theta_{Dm}} - \theta_{Cm} \right)}{1 + K_A C_{AS} + K_B C_{AS} \theta_{Bm} + K_C K_e C_{AS} \frac{\theta_{Bm}}{\theta_{Dm}} + K_D C_{AS} \theta_{Dm}} \quad (Eq. 3.26)$$

Combinando as equações 3.25 e 3.26 na expressão do factor de efectividade, temos:

$$\eta = \frac{-r_{Aobs}}{-r_A(1)} = \frac{\frac{D_e C_{AS}}{\delta^2 \rho_m} \left. \frac{d\psi}{d\lambda} \right|_{\lambda=1}}{\frac{k' C_{AS} \left(K_e \frac{\theta_{Bm}}{\theta_{Dm}} - \theta_{Cm} \right)}{1 + K_A C_{AS} + K_B C_{AS} \theta_{Bm} + K_C K_e C_{AS} \frac{\theta_{Bm}}{\theta_{Dm}} + K_D C_{AS} \theta_{Dm}}}$$

Realizando o balanço molar à membrana, obtém-se:

$$\begin{aligned}
 \pi R^2 J_{Az}|_z - \pi R^2 J_{Az}|_{z+dz} + r_A \pi R^2 \rho_m dz &= 0 \\
 -\pi R^2 dJ_{Az} + r_A \pi R^2 \rho_m dz &= 0 \\
 \frac{dJ_{Az}}{dz} - \rho_m r_A &= 0 \\
 -D_e \frac{C_{AS}}{\delta^2} \frac{d^2\psi}{d\lambda^2} - \rho_m r_A &= 0 \\
 \frac{d^2\psi}{d\lambda^2} - \frac{\delta^2 \frac{k' \rho_m}{D_e} \left(K_e \frac{\psi(\theta_{Bm} - 1 + \psi)}{\theta_{Dm} + 1 - \psi} - (\theta_{Cm} + 1 - \psi) \right)}{1 + \left(K_A \psi + K_B (\theta_{Bm} - 1 + \psi) + K_C K_e \frac{\psi(\theta_{Bm} - 1 + \psi)}{\theta_{Dm} + 1 - \psi} + K_D C_{AS} (\theta_{Dm} + 1 - \psi) \right) C_{AS}} &= 0 \\
 \frac{d^2\psi}{d\lambda^2} - \frac{\phi^2 \left(K_e \frac{\psi(\theta_{Bm} - 1 + \psi)}{\theta_{Dm} + 1 - \psi} - (\theta_{Cm} + 1 - \psi) \right)}{1 + \left(K_A \psi + K_B (\theta_{Bm} - 1 + \psi) + K_C K_e \frac{\psi(\theta_{Bm} - 1 + \psi)}{\theta_{Dm} + 1 - \psi} + K_D C_{AS} (\theta_{Dm} + 1 - \psi) \right) C_{AS}} &= 0 \\
 y'' - \frac{\phi^2 \left(K_e \frac{y(1)(\theta_{Bm} - 1 + y(1))}{\theta_{Dm} + 1 - y(1)} - (\theta_{Cm} + 1 - y(1)) \right)}{1 + \left(K_A y(1) + K_B (\theta_{Bm} - 1 + y(1)) + K_C K_e \frac{y(1)(\theta_{Bm} - 1 + y(1))}{\theta_{Dm} + 1 - y(1)} + K_D C_{AS} (\theta_{Dm} + 1 - y(1)) \right) C_{AS}} &= 0 \quad (Eq. 3.27)
 \end{aligned}$$

Então, o módulo de Thiele e o factor de efectividade são obtidos pelas equações 3.28 e 3.29, respectivamente:

$$\phi = \delta \sqrt{\frac{k' \rho_m}{D_e}} \quad (Eq. 3.28)$$

$$\eta = \frac{1 + \left(K_A + K_B \theta_{Bm} + K_C K_e \frac{\theta_{Bm}}{\theta_{Dm}} + K_D \theta_{Dm} \right) C_{AS}}{\phi^2 \left(\frac{K_e \theta_{Bm}}{\theta_{Dm}} - \theta_{Cm} \right)} \frac{d\psi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad (Eq. 3.29)$$

As condições fronteira para a resolução da equação 3.27, baseiam-se nas considerações de que a concentração é mínima no centro da membrana e é igual à concentração C_{AS} na superfície externa, logo temos as seguintes expressões:

$$\begin{cases} \frac{d\psi}{d\lambda} = 0 & \lambda = 0 \\ \psi = 1 & \lambda = 1 \end{cases}$$

No entanto, no caso de muito fortes limitações difusionais a relação entre o factor de efectividade e o módulo de Thiele modifica-se, e portanto é necessário utilizar outras equações. Logo, obtém-se:

$$\eta = \frac{1}{\phi} \quad (Eq. 3.30)$$

$$\phi = \delta \frac{\rho_m [-r_A(1)]}{\sqrt{2}} \frac{1}{\left[\int_{\psi_e}^1 D_e [-r_A(\psi)] \rho_m d\psi \right]^{1/2}}$$

$$\phi = \frac{\delta [-r_A(1)]}{\sqrt{\frac{2D_e}{\rho_m} \left[\int_{\psi_e}^1 D_e [-r_A(\psi)] \rho_m d\psi \right]}} \quad (Eq. 3.31)$$

Em que:

$$\int_{\psi_e}^1 [-r_A(\psi)] d\psi = \int_{\psi_e}^1 \frac{k' C_{AS} \left(K_e \frac{\psi(\theta_{Bm} - 1 + \psi)}{\theta_{Dm} + 1 - \psi} - (\theta_{Cm} + 1 - \psi) \right)}{1 + K_A C_{AS} \psi + K_B C_{AS} (\theta_{Bm} - 1 + \psi) + K_C K_e C_{AS} \frac{\psi(\theta_{Bm} - 1 + \psi)}{\theta_{Dm} + 1 - \psi} + K_D C_{AS} (\theta_{Dm} + 1 - \psi)} d\psi$$

Desta forma, o valor do ψ_e para a integração é obtido quando o $-r_A(\psi)$ da equação 3.22 é nulo, logo obtém-se a seguinte expressão:

$$K_e (\theta_{Bm} \psi_e - \psi_e + \psi_e^2) = (\theta_{Cm} + 1 - \psi_e)(\theta_{Dm} + 1 - \psi_e)$$

$$-(1 - K_e) \psi_e^2 + (K_e \theta_{Bm} - K_e + 2 + \theta_{Cm} + \theta_{Dm}) \psi_e - (\theta_{Dm} \theta_{Cm} + \theta_{Dm} + \theta_{Cm} + 1) = 0$$

$$(1 - K_e) \psi_e^2 - (K_e \theta_{Bm} - K_e + 2 + \theta_{Cm} + \theta_{Dm}) \psi_e + (\theta_{Dm} \theta_{Cm} + \theta_{Dm} + \theta_{Cm} + 1) = 0$$

Aplicando a fórmula geral para resolução da equação polinomial do segundo grau à expressão anterior, e impondo que a solução de ψ_e seja positiva, então obtemos a seguinte expressão:

$$\psi_e = \frac{(K_e \theta_{Bm} - K_e + 2 + \theta_{Cm} + \theta_{Dm}) + \sqrt{(K_e \theta_{Bm} - K_e + 2 + \theta_{Cm} + \theta_{Dm})^2 - 4(1 - K_e)(\theta_{Dm} \theta_{Cm} + \theta_{Dm} + \theta_{Cm} + 1)}}{2(1 - K_e)}$$

Por forma a resolver numericamente as equações diferenciais do balanço à membrana (Equação 3.29) e do balanço ao reactor (Equação 3.13), será necessário desenvolver dois programas em MatLabTM (ver Anexo D). O programa *placabvp* tem como principal objetivo a resolução da equação de balanço à membrana seja com limitações difusionais muito fortes (Equação 3.30 e 3.31) ou sem limitações difusionais (Equação 3.27 e 3.28), enquanto que o programa *reactorbatch* implementa o método de Euler para a integração da equação de balanço molar ao reactor (Equação 3.13).

Em suma, os parâmetros D_{e_0} , α , β e γ da equação 3.23 são ajustados para cada membrana por forma a ajustar a curva calculada de conversão em função do tempo aos dados experimentais obtidos no reactor *batch*.

3.1.1 Resultados da modelação das membranas reticuladas com GA

Desta forma, por modelação dos resultados experimentais da conversão em função do tempo para as membranas reticuladas com GA (ver Figura 3.16), obtiveram-se através da simulação em MatLabTM os seguintes resultados (para melhorar a ilegibilidade da figura, apresentam-se apenas as curvas calculadas, sendo os ajustes das curvas individuais apresentadas no Anexo E):

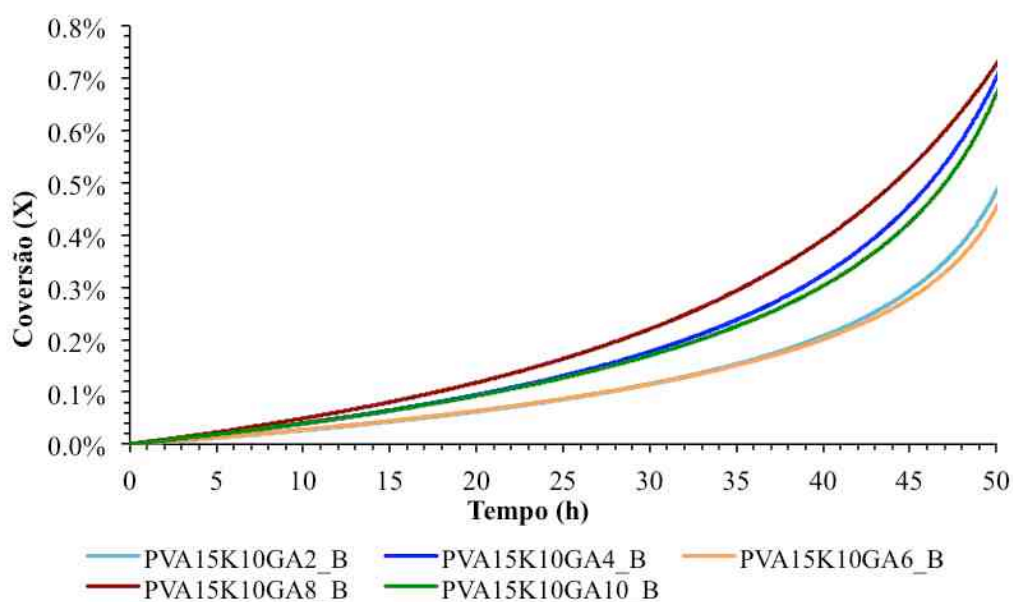


Figura 3.19 – Representação dos resultados dos ajustes do modelo aos pontos experimentais da conversão da reacção em função do tempo para membranas reticuladas com diferentes percentagens de GA.

Analisando a figura 3.19, verifica-se que existe uma tendência para o aumento da velocidade da reacção e da conversão obtida, à medida que a percentagem de reticulação da membrana aumenta, apesar das membranas PVA15K10GA6_B e PVA15K10GA10_B não estarem em concordância com esta evolução. Verifica-se que os ensaios catalíticos das membranas em reactor *batch*, apresentam um

período de indução superior relativamente aos ensaios com catalisador livre. No entanto, o aumento da percentagem de reticulação das membranas origina uma diminuição do período de indução.

A amplificação do período de indução nos ensaios catalíticos com membrana pode ser explicada devido aos mecanismos de sorção e de difusão das moléculas nas membranas que permitem o preenchimento de espaços que afastam as cadeias de polímero.

Os valores dos parâmetros D_{e_0} , α , β e γ da equação 3.23, cujo o ajuste permitiu a otimizar a simulação em MatLabTM para as diferentes membranas são apresentados na tabela 3.12.

Tabela 3.12 – Valores dos parâmetros que optimizam o ajuste do modelo aos valores experimentais para cada membrana reticulada com GA.

Código da membrana	D_{e_0} (dm ² .h ⁻¹)	Valor de α	Valor de β	Valor de γ
PVA15K10GA2_B	$2,5 \times 10^{-11}$	4750	210	0,96
PVA15K10GA4_B	$8,7 \times 10^{-11}$	4750	335	0,96
PVA15K10GA6_B	$4,5 \times 10^{-11}$	4800	121	0,53
PVA15K10GA8_B	$9,0 \times 10^{-11}$	4010	390	1,10
PVA15K10GA10_B	$8,0 \times 10^{-11}$	4350	205	0,96

Para compreender melhor a evolução difusividade em função da percentagem de reticulação de cada membrana, então nas figuras 3.20 a 3.23 apresentam-se dos valores dos parâmetros de ajuste da equação 3.23 em função da percentagem de reticulação.

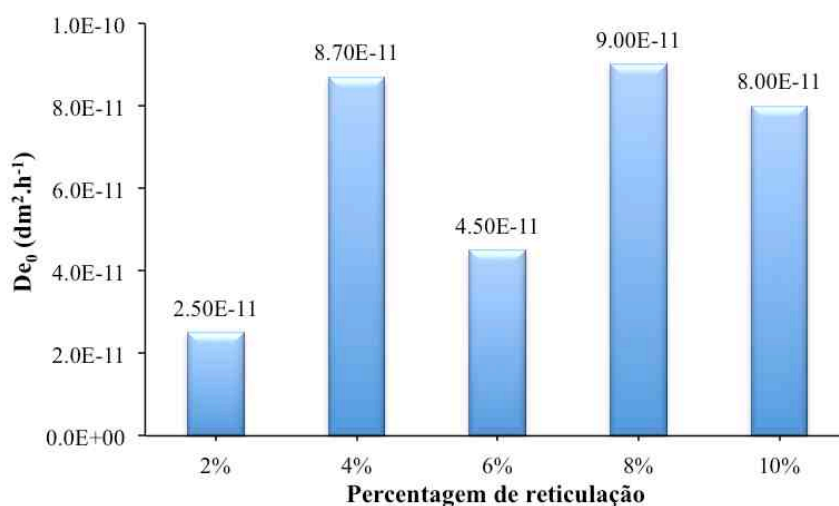


Figura 3.20 – Representação da evolução dos valores de D_{e_0} em função da percentagem de reticulação do GA.

Com base na análise da evolução dos valores de difusividade inicial em função da percentagem de reticulação das membranas de PVA com GA, verifica-se que existe um aumento do valor com a difusividade inicial à medida que aumenta a percentagem de reticulação das membranas (ver Figura 3.20). No entanto, as membranas PVA15K10GA6_B e PVA15K10GA10_B mais uma vez não acompanham essa evolução.

As cadeias de PVA têm a tendência para a formação de pontes de hidrogénio entre si o que dificulta os processos de transferência de massa através da matriz do polímero, logo obtém-se baixos valores de difusividade. Desta forma, a difusividade inicial tem tendência a aumentar com o aumento do grau de reticulação, pois a reticulação permite a criação de locais na matriz polimérica do PVA onde os reagentes podem difundir mais facilmente, visto que o reticulante atua como agente espaçador entre as cadeias de polímero do PVA.

No caso da membrana PVA15K10GA10_B existe uma ligeira diminuição da difusividade, pois a partir de uma certa percentagem de reticulação, as cadeias de reticulante começam a constituir uma fonte de bloqueio para a própria difusão do ácido palmítico.

Quanto à membrana PVA15K10GA6_B o valor de difusividade inicial constitui uma anormalidade relativamente á tendência de evolução da difusividade em função da percentagem de reticulação, esta situação pode ser justificada com base nos dados de caracterização da membrana. O valor da difusividade inicial da membrana PVA15K10GA6_B é relativamente próximo do valor obtido para a membrana PVA15K10GA2_B, ou seja, muito possivelmente terá ocorrido uma reticulação incompleta. Portanto, a nível experimental durante a produção da membrana de 6% é possível que o tempo de reticulação não tenha sido o suficiente ou que o aquecimento da membrana tenha sido realizado a uma temperatura inferior a 40 °C. Nestas situações, existiria uma acetilização parcial em vez de uma reticulação, cuja a inversão de fase com metanol que originava a própria reacção do metanol com os grupos acetal do GA, tendo diminuído assim a hidrofilia da membrana (ver Tabela 3.4) mas mantendo o seu comportamento idêntico ao da membrana PVA15K10GA2_B.

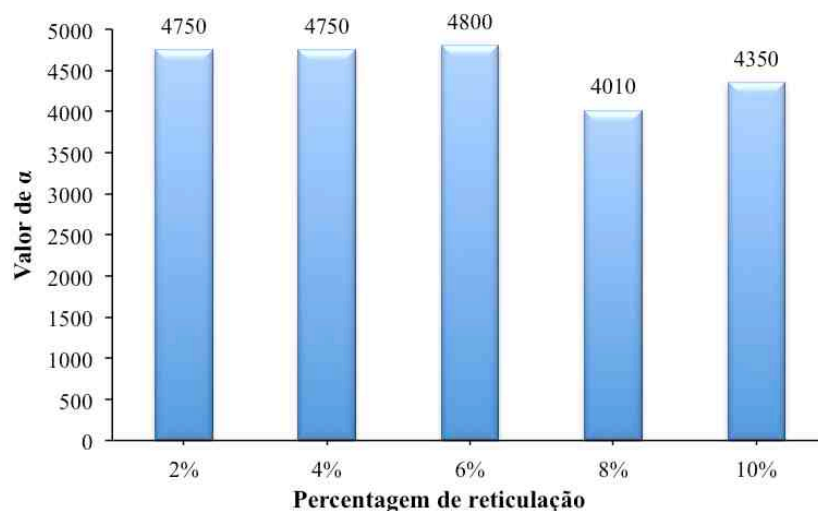


Figura 3.21 – Representação da evolução dos valores de α em função da percentagem de reticulação do GA.

O parâmetro α , como já foi referido anteriormente, estabelece a expansão da difusividade do ácido palmítico, após a fixação do valor de difusividade inicial. Com base na análise da figura 3.21, verifica-se que os valores de α são mais elevados para percentagens de reticulação mais baixas, pois possivelmente em reticulações mais elevadas as cadeias da matriz polimérica encontram-se mais fixas

pelas cadeias de reticulante e com capacidade mais limitada de afastamento. Logo, o afastamento das cadeias por efeito de “swelling” com a água formada será menor, então esta situação pode refletir-se numa menor capacidade de expansão da difusividade.

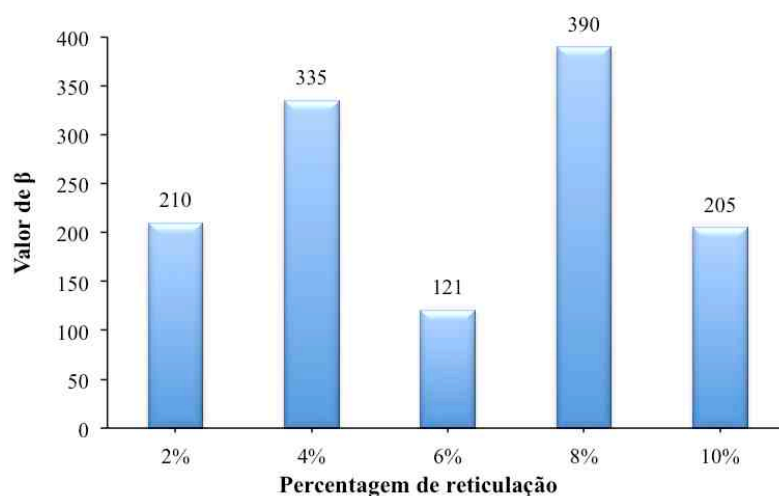


Figura 3.22 – Representação da evolução dos valores de β em função da percentagem de reticulação do GA.

O parâmetro β , como foi referido anteriormente, permite ajustar a limitação da expansão da difusividade. Através da análise da figura 3.22 existe uma tendência de aumento do valor de β com o aumento do grau de reticulação da membrana. Esta situação pode ser explicada pela crescente limitação do swelling devido ao aumento do número de cadeias de reticulante.

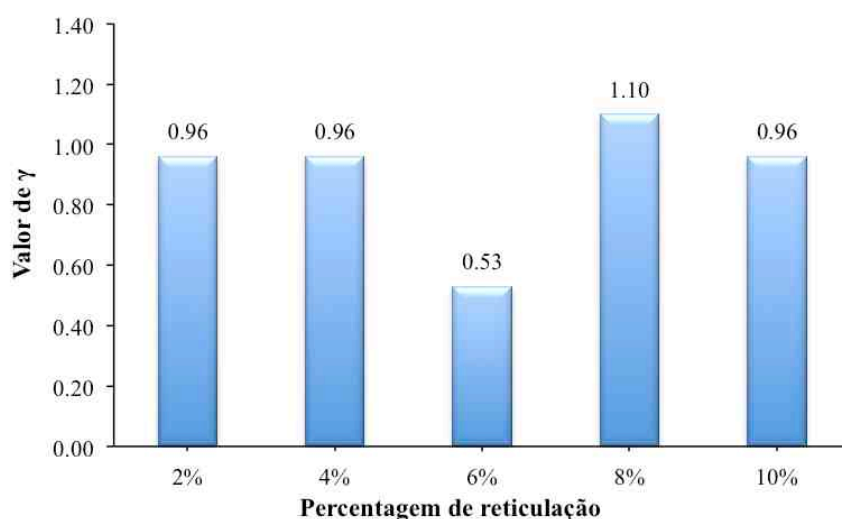


Figura 3.23 – Representação da evolução dos valores de γ em função da percentagem de reticulação do GA.

O parâmetro γ , como foi referido anteriormente, permite ajustar a extensão do período de indução da membrana. Neste caso, através da análise da figura 3.23 verifica-se que o valor do parâmetro γ é praticamente constante á medida que se verifica o aumento da reticulação da membrana,

exceptuando no caso da membrana PVA15K10GA6_B. Esta situação, pode ser explicada pela insensibilidade deste parâmetro perante situações onde existem fortes limitações difusionais.

3.1.2 Resultados da modelação das membranas reticuladas com HMDII

Da mesma forma, para as membranas reticuladas com HMDII, foi realizada a modelação dos resultados experimentais da conversão em função do tempo (ver Figura 3.17), tendo sido obtidos através da simulação em MatLabTM os seguintes resultados (apresentam-se apenas as curvas calculadas – ver Anexo F):

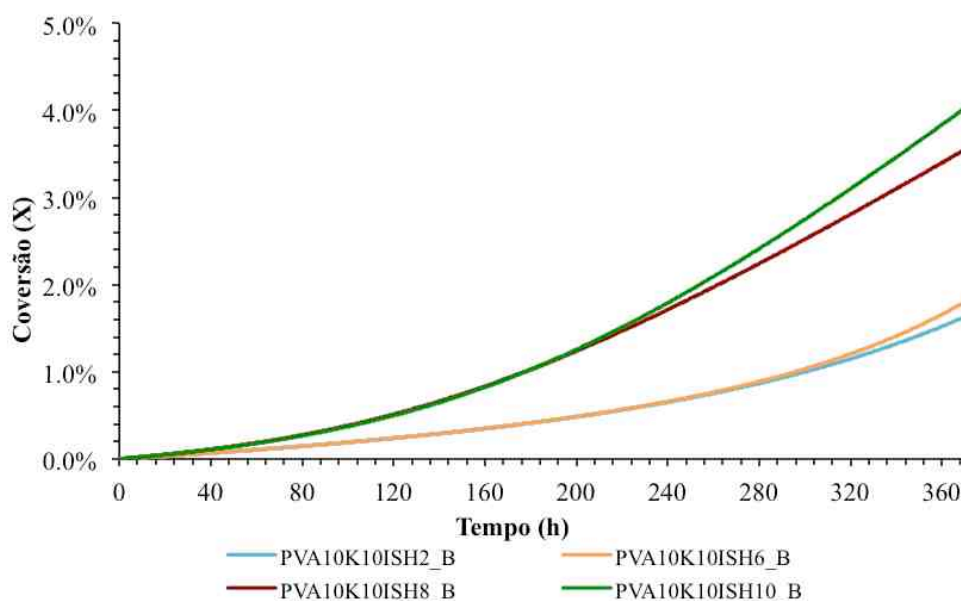


Figura 3.24 – Representação dos resultados dos ajustes do modelo aos pontos experimentais da conversão da reacção em função do tempo para membranas reticuladas com diferentes percentagens do HMDII.

A análise da figura 3.24, confirma mais uma vez e para outro tipo de reticulante que a velocidade da reacção e a conversão obtida no ensaio catalítico aumenta com o aumento da percentagem de reticulação das membranas.

O período de indução dos ensaios catalíticos com membrana em reactor *batch* continua a ser elevado apesar da modificação do tipo de reticulante. Além disso, as partículas de catalisador imobilizadas (KIT6.B) nas membranas reticuladas com HMDII apresentavam nos ensaios catalíticos com catalisador livre um elevado período de indução, logo é provável que esse período da ativação do catalisador tenha uma influência substancial no período de indução nos ensaios catalíticos com membranas. No entanto, também se verifica que o aumento da percentagem de reticulação das membranas origina uma diminuição do período de indução.

Os valores dos parâmetros D_{e_0} , α , β e γ da equação 3.23, cujo ajuste permitiu a otimizar a simulação em MatLabTM das diferentes membranas são apresentados na tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Valores dos parâmetros que otimizam o ajuste do modelo aos valores experimentais para cada membrana reticulada com HMDII.

Código da membrana	De_0 (dm ² .h ⁻¹)	Valor de α	Valor de β	Valor de γ
PVA10K10ISH2_B	$2,0 \times 10^{-10}$	3430	350	0,90
PVA10K10ISH6_B	$2,9 \times 10^{-10}$	4000	350	0,90
PVA10K10ISH8_B	$7,0 \times 10^{-10}$	4400	650	0,55
PVA10K10ISH10_B	$7,8 \times 10^{-10}$	4400	650	0,55

Para compreender melhor a evolução difusividade em função da percentagem de reticulação de cada membrana, então nas figuras 3.25 a 3.28 apresentam-se dos valores dos parâmetros de ajuste da equação 3.23 em função da reticulação.

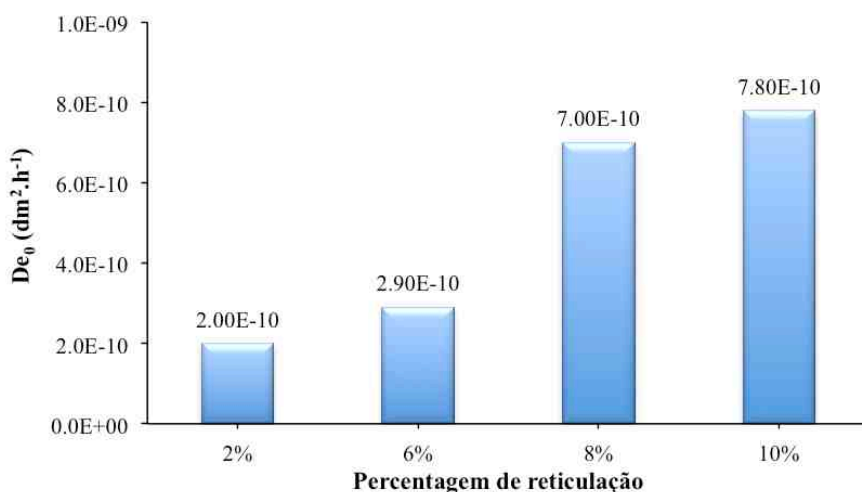


Figura 3.25 – Representação da evolução dos valores de De_0 em função da percentagem de reticulação do HMDII.

Quanto aos valores de difusividade inicial verifica-se, que a evolução dos valores de difusividade inicial em função da percentagem de reticulação das membranas de PVA com HMDII, segue a mesma tendência demonstrada para o caso da reticulação com GA. Ou seja, existe um aumento do valor com a difusividade inicial com o aumento da percentagem de reticulação das membranas (ver Figura 3.25).

No entanto, mantendo constante a reticulação, verifica-se que os valores de difusividade inicial para as membranas reticuladas com HMDII são muito mais elevados do que no caso da reticulação com o GA. Logo, a dimensão da cadeia de carbonada da molécula de reticulante apresenta uma grande influência ao nível do valor de difusividade do ácido palmítico na membrana. Ou seja, o aumento da cadeia de carbonada do HMDII relativamente ao GA permite aumentar ainda mais o espaçamento entre as cadeias de polímero do PVA, então mais fácil será a difusão dos reagentes

através da matriz polimérica. Além disso, também se verifica mais uma vez que a difusividade inicial tem tendência a aumentar com o aumento do grau de reticulação, pois a reticulação permite a criação de locais na matriz polimérica do PVA onde os reagentes podem difundir-se mais facilmente, visto que o reticulante atua como agente espaçador entre as cadeias de polímero do PVA.

O efeito da diminuição ou estagnação dos valores da difusividade inicial para elevadas percentagem de reticulação não se verificou com as membranas de PVA reticuladas com HMDII, ou seja, nos ensaios catalíticos realizados não foi atingida a percentagem de reticulação a partir da qual as cadeias de reticulante começam a constituir uma fonte de bloqueio para a própria difusão do ácido palmítico.



Figura 3.26 – Representação da evolução dos valores de α em função da percentagem de reticulação do HMDII.

Ao contrário do que se constatou para as membranas reticuladas com GA, os valores do parâmetro α não são mais elevados para percentagens de reticulação mais reduzidas (ver Figura 3.26). Logo, no caso das membranas reticuladas com HMDII o afastamento das cadeias poliméricas do PVA por efeito de “swelling” com a água e metanol ainda é suficientemente elevado para permitir uma expansão da difusividade. Esta hipótese é corroborada pelos elevados valores da percentagem de inchamento com água e metanol das membranas reticuladas com HMDII, relativamente às membranas reticuladas com GA, para um dado valor de reticulação (ver Tabelas 3.3 e 3.4).

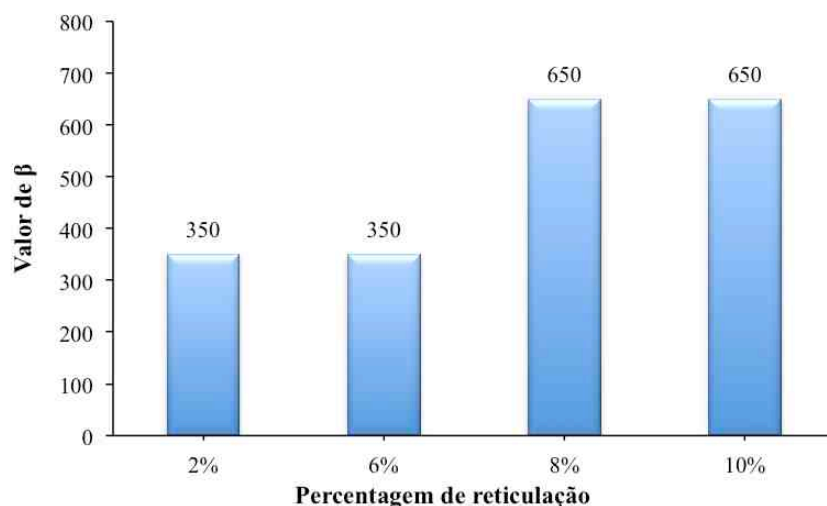


Figura 3.27 – Representação da evolução dos valores de β em função da percentagem de reticulação do HMDII.

O parâmetro β , como foi referido anteriormente, permite limitar a expansão da difusividade. Através da análise da figura 3.27, existe uma tendência de aumento do valor de β com o aumento do grau de reticulação da membrana, esta situação pode ser explicada pela crescente limitação do swelling devido ao aumento do número de cadeias de reticulante.

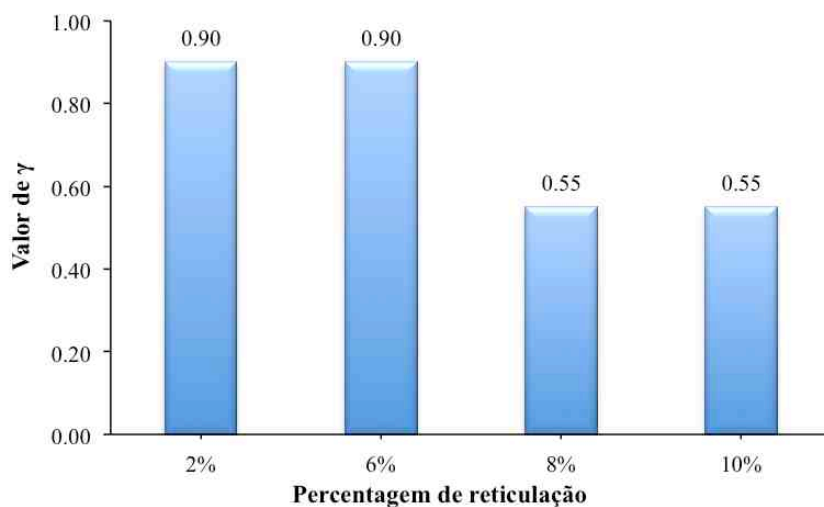


Figura 3.28 – Representação da evolução dos valores de γ em função da percentagem de reticulação do HMDII.

O parâmetro γ , como foi referido anteriormente, permite ajustar a extensão do período de indução da membrana. Neste caso, através da análise da figura 3.28 verifica-se que o valor do parâmetro γ diminui consideravelmente quando se verifica o aumento da reticulação da membrana. Logo, o período de indução diminuiu com o aumento da reticulação.

3.2 Teste de atividade catalítica em reactor de membrana

Desta forma, para os testes catalíticos realizados com membranas em reactor de membrana com pervaporação simultânea (ver secção 2.9), foram utilizadas membranas reticuladas com HMDII visto ser este reticulante que permite uma melhoria nas capacidades de transferência de massa dos compostos da mistura reaccional na membrana.

No entanto, devido a uma inexplicável desativação do catalisador KIT-6 sulfonado no seu local de armazenamento, verificou-se que a maioria dos resultados dos testes catalíticos realizados com o reactor de membrana foram comprometidos e sem possibilidade de obter qualquer tipo de conclusão viável a partir dos resultados experimentais. Mesmo assim, para a membrana PVA10K10ISH2_M o catalisador imobilizado ainda se encontrava activo, logo foi possível obter o resultado apresentado na figura 3.29.

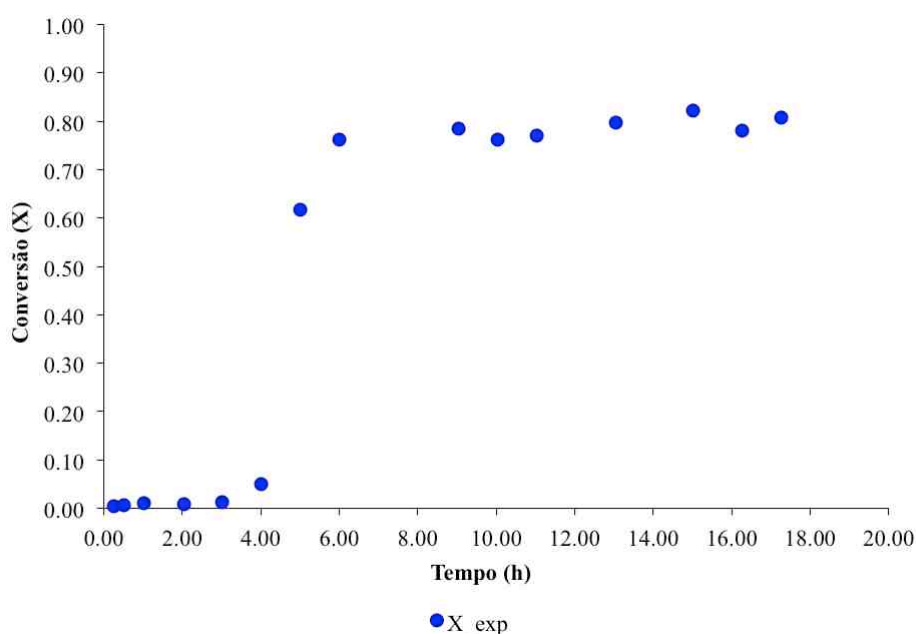


Figura 3.29 – Representação da evolução da conversão da reacção em função do tempo para o ensaio catalítico com reactor de membrana com pervaporação simultânea.

Com base na análise da figura 3.29, verifica-se que a pervaporação no reactor de membrana permite não só um aumento considerável da velocidade de reacção e da conversão experimental, como consegue diminuir consideravelmente o período de indução da reacção da membrana. Ou seja, a remoção contínua da água formada na reacção de esterificação do ácido palmítico com metanol consegue influenciar e melhorar as propriedades de transferência de massa (difusão) entre os compostos e a membrana.

Em suma, as reacções de esterificação dos diferentes tipos de FFAs em reactor de membrana devem ser realizadas com pervaporação simultânea.

4. Conclusões e Perspectivas Futuras

4.1 Conclusões

O objectivo principal deste trabalho consistiu no estudo da influência da reticulação de membranas catalíticas compósitas de PVA/KIT6-SO₃H reticuladas com GA ou HMDII, na sua actividade catalítica observada na metanólise do ácido palmítico. Na fase final do trabalho foi testada uma membrana catalítica reticulada com HMDII em reactor de membrana com pervaporação simultânea.

Numa primeira fase, com a finalidade de obter a lei cinética da reação de esterificação do ácido palmítico na presença do catalisador KIT6-SO₃H, foram realizados ensaios catalíticos com catalisador livre em reactor *batch*. Com base na modelação dos dados experimentais, conclui-se que o modelo cinético baseado no mecanismo Langmuir-Hinshelwood em que o passo controlador é a dessorção de água (LH-RC) é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Nestes ensaios, verificou-se que os problemas no processo de síntese do catalisador KIT-6 sulfonado podem originar períodos de indução devido à existência de um processo de activação do próprio catalisador.

As membranas catalíticas utilizadas foram desenvolvidas com base na técnica de inversão de fase, esta técnica foi eficaz visto que se conseguiu reproduzir membranas com geometrias adequadas e com massas e espessuras semelhantes. As membranas foram utilizadas para realizar o estudo do efeito da reticulação e aferir qual o reticulante que permite melhores *performances*.

Através dos ensaios de inchamento em água e metanol foi possível verificar que a capacidade da membrana inchar na presença de água diminui à medida que a percentagem de reticulação para o GA e o HMDII aumentam, facto que pode ser explicado pelo efeito conjugado da limitação do afastamento das cadeias do polímero, por acção do reticulante, com a diminuição da hidrofilia, por supressão de grupos OH. Esta última hipótese é suportada pelos valores obtidos para os ângulos de contacto.

Pela análise dos espectros de infravermelhos (FTIR) das membranas, verificou-se que a quantidade de HMDII adicionada é completamente consumida e que ocorre a formação de ligações de uretano.

Com o intuito de estudar o efeito da reticulação e do tipo de reticulante foram realizados ensaios catalíticos em reactor *batch*, com as membranas cortadas aos pedaços. As curvas cinéticas obtidas apresentam um período de indução inicial que varia consoante a percentagem de reticulação. Para um dado reticulante, verifica-se que com o aumento da percentagem de reticulação a actividade catalítica da membrana aumenta e o período de indução diminui. Desta forma, conclui-se que o aumento da quantidade dos espaços entre as cadeias poliméricas de PVA permite uma melhoria substancial nas propriedades de transporte dos reagentes e produtos na membrana.

O modelo de ajuste às curvas cinéticas experimentais tem por base uma dependência exponencial entre o valor da difusividade do ácido palmítico e a concentração de água presente na membrana. Esta relação é plausível, visto que a água apresenta um efeito plastificante no PVA, ou seja, as próprias moléculas de água conseguem afastar as cadeias de PVA. Além disso, apesar da actividade catalítica da membrana aumentar com a diminuição da hidrofília das membranas, verifica-se que as membranas reticuladas com HMDII cuja hidrofília é superior relativamente às membranas reticuladas com GA, apresentam valores de difusividade inicial bastante superiores. Esta situação está em concordância com a relação entre a difusividade e a concentração de água na membrana.

Com base nos resultados da difusividade, também se comprova que a dimensão da cadeia carbonada do reticulante influencia as propriedades de transporte da membrana, ou seja, o aumento do tamanho da cadeia de carbonada do reticulante HMDII relativamente ao GA permite melhorar a difusividade dos compostos na membrana.

No caso das membranas reticuladas com GA, verificou-se que para reticulações mais elevadas existia uma ligeira diminuição na difusividade, pois nestas situações o agente reticulante também pode originar um efeito de bloqueio ao transporte dos compostos.

Com base no único ensaio catalítico em reactor de membrana com pervaporação simultânea, verifica-se que existe uma diminuição do período de indução e um aumento da actividade catalítica da membrana devido á remoção contínua da água produzida.

4.2 Perspectivas Futuras

O trabalho experimental realizado pode ser continuado em diferentes trabalhos futuros, que permitem a optimização do catalisador e selectividade da própria membrana catalítica de PVA.

Como já foi justificado anteriormente, a melhor opção do aproveitamento de matérias-primas para a produção de biodiesel com elevadas concentrações em FFAs será a realização da esterificação dos FFAs e consequente aproveitamento como biocombustível. Portanto no caso da utilização do $\text{PrSO}_3\text{H-KIT-6}$ em reacções de esterificação de FFA, seria importante optimizar o processo de síntese do catalisador ácido por forma a aumentar a densidade de centros ácidos ativos. Além disso, deveria ser realizada optimização da razão molar entre FFA e metanol, pois o metanol como molécula polar e em excesso, pode interferir com os centros ácidos do catalisador e com isso originar a ocorrência de reacções secundárias.

No entanto, utilizando na mesma as vantagens da estrutura mesoporosa da sílica KIT-6, é possível aumentar a hidrofobia dos grupos ácidos organosulfónicos que se encontram ancorados na superfície da sílica funcionalizada para conseguir diminuir a formação de aglomerados de moléculas polares em torno do centro activo ácido [96,97].

Para melhorar as capacidades do catalisador heterogéneo ácido também seria interessante optar pela funcionalização da superfície mesoporosa da sílica KIT-6 com heteropoliácidos. Alguns estudos já foram realizados com bastante sucesso para a esterificação de FFAs utilizando como catalisadores heterogéneos sílicas mesoporosas funcionalizadas com heteropoliácidos, no entanto a sílica mesoporosa utilizada foi o SBA-15 [98]. Logo, tendo em conta as vantagens da estrutura tridimensional e da interconectividade entre os poros na sílica KIT-6 relativamente à sílica do tipo SBA-15, a utilização de sílicas mesoporosas KIT-6 funcionalizadas com heteropoliácidos (ex: $\text{Cs}_x\text{H}_3\text{-}_x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) pode permitir uma melhor actividade catalítica do catalisador ácido na reacção de esterificação de FFA [58].

Por fim, será necessário aprofundar o estudo da utilização de membranas catalíticas de PVA com reticulação com HMDI, para melhorar o processo de esterificação dos FFA em reactor de membrana com pervaporação simultânea. Este estudo deve ser focado principalmente no aumento da selectividade da membrana para permitir a separação entre o metanol e água produzida na reacção. Com esse objectivo uma possível opção será a sobreposição de camadas de quitosano e de zeólito do tipo NaA para melhorar a hidrofília da membrana no lado do permeado [99-101].

5. Referências Bibliográficas

- [1] Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian S. & Mingdong D. (2011), "Opportunities and challenges for biodiesel fuel". *Applied Energy*, **88**, pp. 1020-1031.
- [2] Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F. & Ikhu-Omoregbe D. I. O. (2014), "A review of current technology for biodiesel production: state of the art". *Biomass and Bioenergy*, **61**, pp. 276-297.
- [3] Balat, M. (2011), "Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work". *Energy Conversion and Management*, **52**, pp. 1479-149.
- [4] Marques, Catarina de Araújo (2014), "Utilização de catalisadores heterogêneos na conservação de gorduras animais em biodiesel", *Tese de mestrado*. Lisboa: Universidade de Lisboa Faculdade de Ciências.
- [5] Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub Z. (2011), "Overview on the current trends in biodiesel production". *Energy Conversion and Management*, **52**, pp. 2741-2751.
- [6] Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N. A. S. & Mazaheri, H. (2013), "A review on novel processes of biodiesel production from waster cooking oil". *Applied Energy*, **104**, pp.683-710.
- [7] Shuit, S. H., Ong, Y. T., Lee, K. T., Subhash, B. & Tan, S. H. (2012), "Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review". *Biotechnology Advances*, **30**, pp. 1364-1380.
- [8] Ruhl, Christof (2013), "BP Energy Outlook 2030".
- [9] <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=2> (Acedido 20 de Março de 2015).
- [10] Luke, R. & Melero, J. A. (2012), "Introduction to advanced biodiesel production", in *idem* (orgs), *Advances in biodiesel production – Processes and technologies*. Sawston, Cambridge UK, Woodhead Publishing, pp. 1-9.
- [11] Kumar, N., Varun, Chauhan, S. R. (2013), "Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **21**, pp. 633-658.
- [12] <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=15451> (Acedido 20 de Março de 2015).
- [13] Atabani, A. E., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., Yussof, H. W., Chong, W. T. & Lee, K. T. (2013), "A comparative evaluation of physical and chemical properties of biodiesel synthesized from edible and non-edible oils and study on the effect of biodiesel blending". *Energy*, **58**, pp. 296-304.
- [14] Kumar, M. & Sharma, M.P. (2015), "Assessment of oils for biodiesel production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **44**, pp. 814-823.

- [15] <http://feinmantheother.com/2011/10/20/intro-to-fatty-acids-and-triglycerides/> (Acedido 10 de Fevereiro de 2015).
- [16] Romano, S. D. & Sorichetti, P. A. (2011), "Dielectric spectroscopy in biodiesel production and characterization", *Green Energy and Technology*, Springer Science & Business Media, pp.7-27.
- [17] Issariyakul, T. & Dalai, A. K. (2014), "Biodiesel from vegetable oils". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **31**, pp. 446-471.
- [18] <http://www.statista.com/statistics/202241/eu-rapeseed-oil-for-biodiesel-production-from-2010/> (Acedido a 16 de Fevereiro de 2015).
- [19] <http://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=rapeseed-oil> (Acedido a 16 de Fevereiro de 2015).
- [20] <http://www.statista.com/statistics/202243/eu-soybean-oil-for-biodiesel-production-from-2010/> (Acedido a 20 de Fevereiro de 2015).
- [21] <http://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=soybean-oil&graph=production> (Acedido a 28 de Fevereiro de 2015).
- [22] http://www.agmrc.org/commodities_products/grains_oilseeds/sunflower-profile/ (Acedido a 3 de Março de 2015).
- [23] Pereyra-Irujo, G. A., Izquierdo, N. G., Covi, M., Nolasco, S. M., Quiroz, F. & Aguirrezábal, L. A. N. (2009), "Variability in sunflower oil quality for biodiesel production: A simulation study". *Biomass and Bioenergy*, **33**, pp. 459-468.
- [24] <http://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=sunflowerseed-oil&graph=production> (Acedido a 7 de Março de 2015).
- [25] <http://www.statista.com/statistics/263928/production-of-sunflower-seed-since-2000-by-major-countries/> (Acedido a 8 de Março de 2015).
- [26] <http://www.fao.org/es/faodef/fdef06e.htm#6.05> (Acedido a 28 de Fevereiro de 2015).
- [27] <https://www.rainforest-rescue.org/topics/palm-oil> (Acedido a 7 de Março de 2015).
- [28] <http://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil&graph=production> (Acedido a 2 de Março de 2015).
- [29] Brittain, R. & Lutaladio, N. (2010), "Chapter 1 Introduction", *Jatropha: A Smallholder Bioenergy Crop*. Rome, Italy: FAO, 1-25.
- [30] Goyal, P., Sharma, M. P. & Jain, S. (2012), "Optimization of high free fatty acid Jatropha curcas oil to biodiesel using response methodology". *ISRN Chemical Engineering*, pp. 1-8.
- [31] <http://www.reuk.co.uk/Jatropha-for-Biodiesel-Figures.htm> (Acedido a 27 de Fevereiro de 2015).
- [32] Borugadda, V. B. & Goud, V. V. (2012), "Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, pp. 4763-4784.

- [33] Mane, M. A. (2013), "Karanja oil as an alternative fuel for direct injection CI engine - A Review". *International Journal of Science and Research (IJSR)*, **2**, pp. 203-206.
- [34] Mamilla, V. R., Mallikarjun, M. V. & Rao, G. L. N. (2011), "Preparation of biodiesel from Karanja oil". *International Journal of Energy Engineering*, **2**, pp. 94-100.
- [35] Naik, M., Meher, L. C., Naik, S. N. & Das, L. M. (2008), "Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil". *Biomass and Bioenergy*, **32**, pp. 354-357.
- [36] <http://www.bioorganicfertilizer.com/karanja-oil.html> (Acedido a 7 de Março de 2015).
- [37] Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A. & Fayaz, H. (2013), "Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **18**, pp. 211-245.
- [38] <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> (Acedido a 11 de Março de 2015).
- [39] <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11746-998-0075-y> (Acedido a 20 de Março de 2015).
- [40] Zhang, Y., Wong, W. & Yung, K. (2013), "One-step production of biodiesel from rice bran oil catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia via simultaneous esterification and transesterification". *Bioresource Technology*, **147**, pp. 59-64.
- [41] <http://equineink.com/2010/03/15/the-cost-of-adding-fat-to-your-horses-diet/> (Acedido a 21 de Fevereiro de 2015).
- [42] Feddern, V., Junior, A. C., Prá, M. C., Abreu, P. G., Santos Filho, J. I., Higarashi, M. M., Sulenta, M. & Coldebella, A. (2011), "Animal fat wastes for biodiesel production", in Montero, Gisela & Stoytcheva, Margarita (orgs.), *Biodiesel-Feedstocks and Processing Technologies*. Intech, pp. 45-70
- [43] Iglesias, J. & Morales, G. (2012), "Biodiesel from waster oils and fats", in Luque, R. & Melero, J.A. (orgs), *Advances in biodiesel production – Processes and technologies*. Sawston, Cambridge UK, Woodhead Publishing, pp. 154-172.
- [44] Banković-Ilić, I. B., Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Veljkovic, V. B. & Hung, Y. (2014), "Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **32**, pp. 238-254.
- [45] Ahmad, A. L., Yasin, N. H. M., Derek, C. J. C. & Lim, J. K. (2011), "Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, pp. 584-593.
- [46] Madsen, Anders Theilgaard (2011), "Catalytic production of biodiesel", *Tese de doutoramento*. Lyngby: Technical University of Denmark.
- [47] Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R. & Najafi G. (2012), "Current biodiesel production: A comparative review". *Energy Conversion and Management*, **63**, pp. 138-148.

- [48] Lam, M. K., Lee, K. T. & Mohamed, A. R. (2010), "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review". *Biotechnology Advances*, **5**, pp. 500-518.
- [49] Fauzi, A. H. & Amin, N. A. (2013), "Catalysis in biodiesel synthesis: Challenges and future perspectives", in Pogaku, R. & Sarbatly, R. Hj. (orgs.), *Advances in Biofuels*. New York, Springer, pp. 127-151.
- [50] Bart, J. C., Palmeri, N. & Cavallaro, S. (2010), "Biodiesel catalysis", *Biodiesel Science and Technology: From Soil to Oil*, CRC Press, pp. 324, 326, 348, 364.
- [51] Taufiq-Yap Y. H. & Lee H. V. (2013), "Higher grade biodiesel production by using solid heterogeneous catalysts", in Pogaku, R. & Sarbatly, R. Hj. (orgs.), *Advances in Biofuels*, New York, Springer, pp. 153-176.
- [52] Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N. Fernando, W. J. N. & Kim, J. (2009), "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review", *Fuel Processing Technology*, **90**, pp. 1502-1514.
- [53] Endalew, A. K., Kiros, Y. & Zanzi, R. (2011), "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils", *Biomass and Bioenergy*, **35**, pp. 3787-3809.
- [54] Endalew, A. K., Kiros, Y. & Zanzi, R. (2011), "Heterogeneous catalysis for biodiesel production from Jatropha curcas oil (JCO)". *Energy*, **36**, pp. 2693-2700.
- [55] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. R. A. & Sulaiman, N. M. N. (2012), "Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, pp. 3275-3285.
- [56] Lee, A. F. (2014), "Catalysing fuel and chemical synthesis". *Appl Petrochem Research*, **4**, pp. 11-31.
- [57] Zuo, D., Lane, J., Culy, D., Schultz, M., Pullar, A. & Waxman, M. (2013), "Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production". *Applied Catalysis B: Environmental*, **129**, pp. 342-350.
- [58] Su, F. & Guo, Y. (2014), "Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production". *Green Chemistry*, **16**, pp. 2934-2957.
- [59] Guo, F. & Fang, Z. (2011), "Biodiesel production with solid catalysts", in Montero, G. & Stoytcheva, M. (orgs.), *Biodiesel – Feedstocks and processing Technologies*. Intech, pp. 339-358.
- [60] Suwannakarn, Kaewta, "Biodiesel production from high free fatty acid content feedstocks". (2008). *All Dissertations*. Paper 207.
- [61] Shahid, E. M. & Jamal, Y. (2011), "Production of biodiesel: A technical review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, pp. 4732-4745.

- [62] Wilson, K. & Lee, A. F. (2012), "Rational design of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis". *Catalysis Science & Technology*, **2**, pp. 884-897.
- [63] Melero, J. A., Iglesias, J. & Morales, G. (2009), "Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges". *Green Chemistry*, **11**, pp. 1285-1308.
- [64] Melero, J. A., Bautista, L. F., Morales, G., Iglesias, J. & Sánchez-Vázquez, R. (2010), "Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts", *Chemical Engineering Journal*, **161**, pp. 323-331.
- [65] Melero, J. A., Bautista, L. F., Morales, G., Iglesias, J. & Sánchez-Vázquez, R. (2015), "Acid-catalyzed production of biodiesel over arenesulfonic SBA-15: Insights into the role of water in the reaction network". *Renewable Energy*, **75**, pp. 425-432.
- [66] Lee, A. F., Bennett, J. A., Manayil, J. C. & Wilson, K. (2014), "Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification". *Chem. Soc. Rev.*, **43**, pp. 7887-7916.
- [67] Pirez, C., Caderon, J., Dacquin, J., Lee, A. F. & Wilson, K. (2012), "Tunable KIT-6 mesoporous sulfonic acid catalysts for fatty acid esterification". *ACS Catalysis*, **2**, pp. 1607-1614.
- [68] Kim, T., Kleitz, F., Paul, B. & Ryoo, R. (2005), "MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system". *Journal of the American Chemical Society*, **127**, pp. 7601-7610.
- [69] Prabhu, A., Kumaresan, L., Palanichamy, M. & Murugesan V. (2009), "Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol". *Applied Catalysis A: General*, **360**, pp. 59-65.
- [70] Schumacher, K., Ravikovitch, P. I., Chesne, A., Neimark, A. V. & Unger, K. K. (2000), "Characterization of MCM-48 materials". *Langmuir*, **16**, pp. 4648-4654.
- [71] Mittelbach, M. (2012), "Advances in biodiesel catalysts and processing technologies", in Luque, Rafael & Melero, Juan A., (orgs.), *Advances in biodiesel production – Processes and technologies*. Sawston, Cambridge UK, Woodhead Publishing, pp. 133-153.
- [72] Noshadi, I., Amin, N. A. S. & Parnas, R. S. (2012), "Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM)". *Fuel*, **94**, pp. 156-164.
- [73] Genduso, G., Luis, P. & Van der Bruggen, B. (2015), "Pervaporation membrane (PVMRs) for esterification", in Basile, Angelo *et al.* (orgs.), *Membrane reactors for energy applications and basic chemical production*. Sawston, Cambridge UK, Woodhead Publishing, pp. 565-596.
- [74] Peters, Thijs A. (2006), "Catalytic pervaporation membranes for close integration of reaction and separation", *Tese de doutoramento*. Eindhoven: Eindhoven University of Technology.

- [75] Lim, S. Y., Park, B., Hung, F., Sahimi, M. & Tsotsis, T. T. (2002), "Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification". *Chemical Engineering Science*, **57**, pp. 4933-4946.
- [76] Peters, T. A., Benes, N. E. & Keurentjes, J. T. F. (2005), "Zeolite-coated ceramic pervaporation membranes; Pervaporation – esterification coupling and reactor evaluation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, pp. 9490-9496.
- [77] Van der Bruggen, B. (2010), "Pervaporation membrane reactor", in Drioli, Enrico & Giorno, Lidietta (orgs.), *Comprehensive membrane science and engineering*. Elsevier, **3**, pp. 135-163.
- [78] Praptowidodo, V. S. (2005), "Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane". *Journal of Molecular Structure*, **739**, pp. 207-212.
- [79] Ozdemir, S. S., Buonomenna, M. G. & Drioli, E. (2006), "Catalytic polymeric membranes: Preparation and application". *Applied Catalysis A: General*, **307**, pp.167-183.
- [80] Guerreiro, L., Pereira, P. M., Fonseca, I. M., Martin-Aranda, R. M., Ramos, A. M., Dias, J. M. L., Oliveira, R., & Vital, J. (2010), "PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis". *Catalysis Today*, **156**, pp. 191-197.
- [81] Figueiredo, K. C., Alves, T. L. M. & Borges, C. P. (2008), "Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild condition". *Journal of Applied Polymer Science*, **111**, pp. 3074-3080.
- [82] Vankelecom, I. F. (2002), "Polymeric membranes in catalytic reactors". *Chemical Reviews*, **102**, pp. 3779-3810.
- [83] Yeom, C. & Lee, K. (1996), "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde". *Journal of Membrane Science*, **109**, pp. 257-265.
- [84] Krumova, M., López, D., Benavente, R., Mijangos, C. & Pereña J. M. (2000), "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)". *Polymer*, **41**, pp. 9265-9272.
- [85] Renate, F., Schönherr, H. & Jenkins, A. T. A. (2009), "Appendix C: Contact angle goniometry", in *idem* (orgs.), *Surface design: Applications in bioscience and nanotechnology*. Weinheim, Wiley-VCH, pp. 471-473.
- [86] Ceia, Tiago F. L. (2012), "Desenvolvimento de membranas catalíticas para a produção de aroma de jacinto a partir de glicerol". *Tese de mestrado*. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade nova de Lisboa.
- [87] Martínez-Ruvalcaba, A., Sánchez-Díaz, J. C., Becerra, F., Cruz-Barba, L. E. & González-Álvarez, A. (2009), "Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels". *Express Polymer Letters*, **3**, pp. 25-32.

- [88] De Luca, M., Terouzi, W., Ioele, G., Kzaiber, F., Oussama, A., Oliveira, F., Tauler, R. & Ragno, G. (2011), "Derivative FTIR spectroscopy for cluster analysis and classification of Morocco olive oils". *Food Chemistry*, **124**, pp. 1113-1118.
- [89] Bray, R. G. & Sibilio, J. P. (1996), "Molecular spectroscopy", in Sibilio, John P. (org.), *A guide to materials characterization and chemical analysis*. Ed. New York, USA: Willey-VCH, pp. 17-37.
- [90] Hollas, J. M. (2004), *"Modern Spectroscopy"*. Chichester: Wiley, pp. 55-59.
- [91] Ribeiro, Cláudia S. M. (2013), "Acetalização de glicerol e fenilacetaldéido assistida por pervaporação em reactor de membrana catalítica", *Tese de mestrado*. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- [92] Figueiredo, José L. & Ribeiro, Fernando R. (2007), *"Catálise Heterogénea"*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, pp. 185-210.
- [93] Wu, J., Wang, N., Wang, L., Dong, H., Zhao, Y. & Jiang, L. (2012), "Unidirectional water-penetration composite fibrous film via electrospinning". *Soft Matter*, **8**, pp. 5996-5999.
- [94] Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. P. (2008), "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde". *Materials Science and Engineering C*, **28**, pp.539-548.
- [95] Xu, L., Li, C. & Simon Ng, K. Y. (2000), "In-situ monitoring of urethane formation by FTIR and Raman spectroscopy". *J. Phys. Chem. A*, **104**, pp. 3952-3957.
- [96] Mbaraka, I. K. & Shanks, B. H. (2006), "Conversion of oil and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts". *Journal of American Oil Chemists' Society*, **83**, pp. 79-91.
- [97] Boz, N., Degirmenbasi, N. & Kalyon, D. M. (2015), "Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**, pp. 723-730.
- [98] Tropecêlo, A. I., Casimiro, M. H., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J. & Castanheiro, J. E. (2010), "Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous silica". *Applied Catalysis A: General*, **390**, pp. 183-189.
- [99] W. Liu, J. Zhang, *Zeolite membranes for separation of mixtures containing water, alcohols, or organics*, 2010, US 2010/0304953 A1.
- [100] Huang, Z., Guan, H., Tan, W., Qiao, X. & Kulprathipanja, S. (2006), "Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite-incorporated multilayer poly(vinyl alcohol) membranes: Effect of zeolites". *Journal of Membrane Science*, **276**, pp.260-271

- [101] Huang, Z., Shi, Y., Wen, R. Guo, Y. Su, J. & Matsuura, T. (2006), "Multilayer poly(vinyl alcohol)-zeolite 4A composite membranes for ethanol dehydration by means of pervaporation". *Separation and Purification Technology*, **51**, pp.126-136

6. Anexos

Anexo A. Rectas de calibração para determinação dos factores de resposta do picos cromatográficos

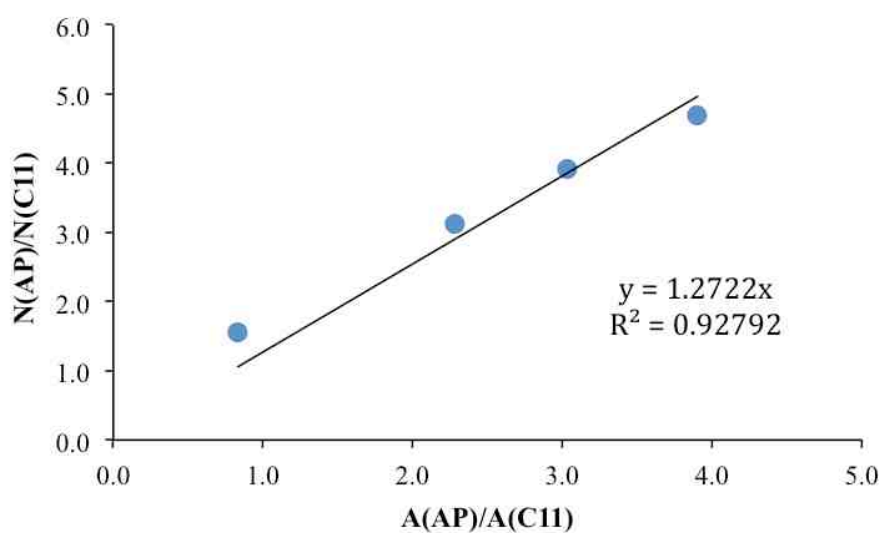


Figura 6.1 – Recta de calibração para o ácido palmítico.

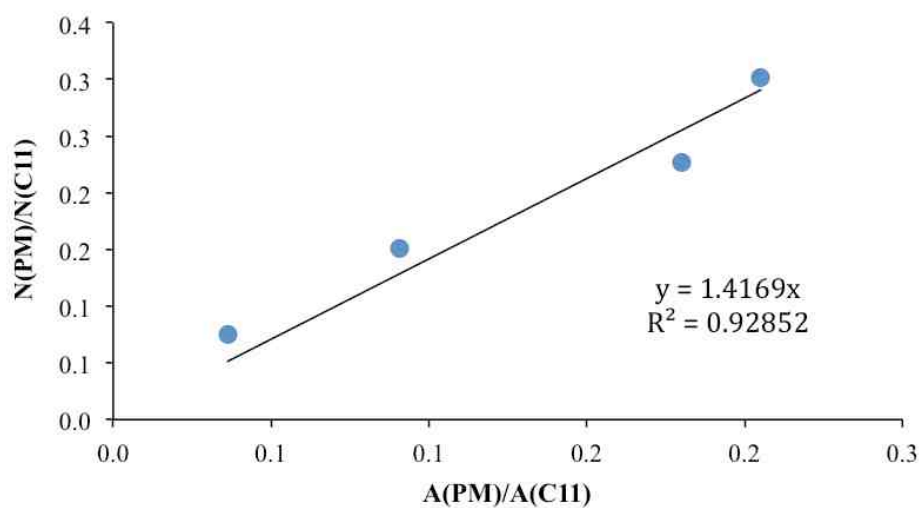


Figura 6.2 – Recta de calibração para o palmitato de metilo.

Anexo B. Caracterização do catalisador

Anexo B.1. Isotérmicas de adsorção

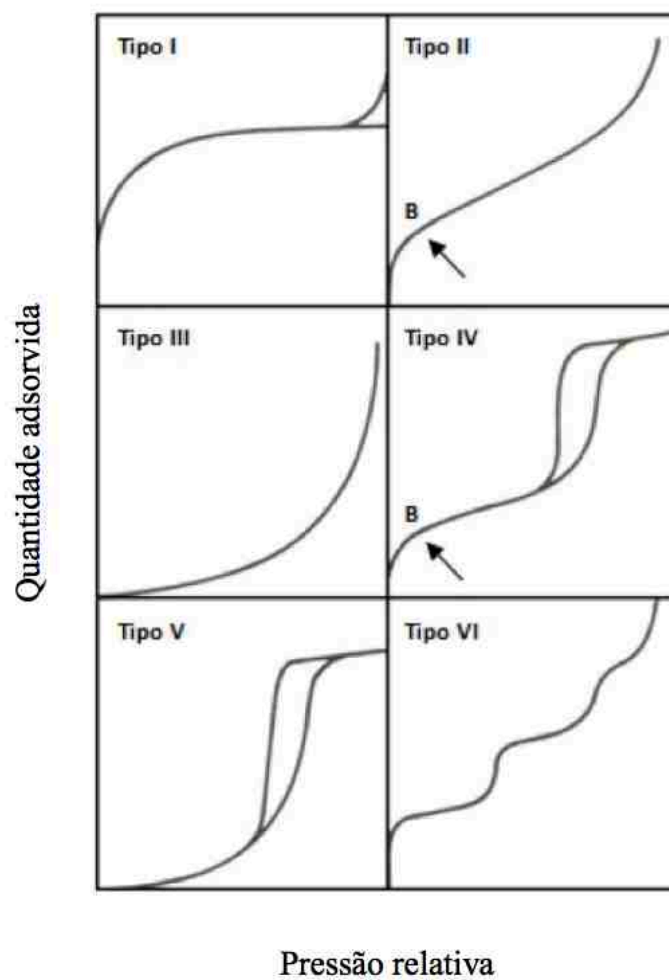


Figura 6.3 – Classificação IUPAC para isotérmicas de adsorção de gases (adaptado de [92]).

Anexo B.2. Tipos de histerese

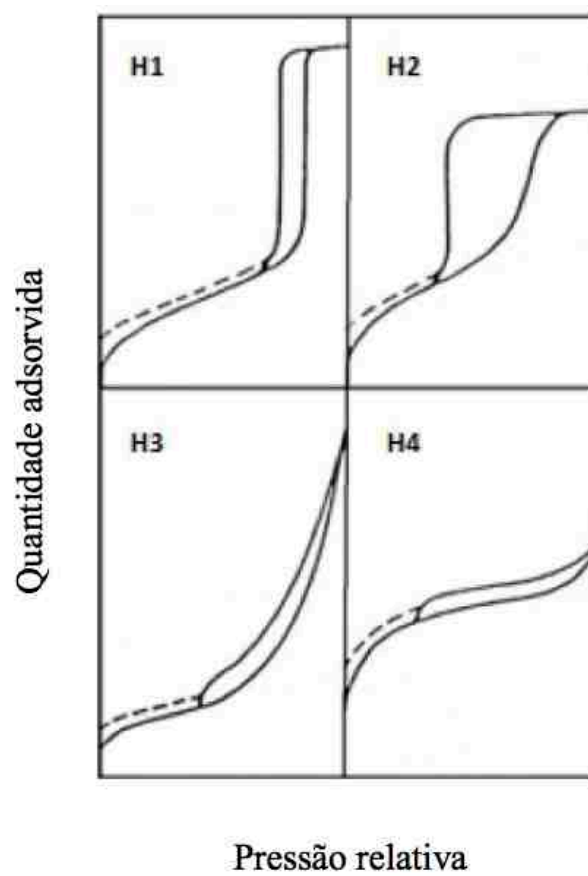
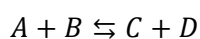


Figura 6.4 – Classificação IUPAC para os tipos de histerese (adaptado de [92]).

Anexo C. Modelação cinética

Anexo C.1. Modelo Pseudo-Homogéneo

Reação genérica:



$A \equiv \text{Ácido palmítico}$

$B \equiv \text{Metanol}$

$C \equiv \text{Água}$

$D \equiv \text{Palmitato de metilo}$

Lei cinética:

$$-r'_A = k' \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_e} \right)$$

Balanço molar ao reactor:

$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt}$$

$$-r'_A = -\frac{V_t}{W} \frac{dC_A}{dt} = k' \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_e} \right)$$

$$\therefore -r'_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V_t} k' \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_e} \right)$$

Esquiometria:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X)$$

$$C_B = C_{B_0} - C_{A_0} X = C_{A_0} \left(\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} - X \right) = C_{A_0} (\theta_B - X)$$

$$C_C = C_{C_0} + C_{A_0} X = C_{A_0} X \quad \text{com } C_{C_0} = 0$$

$$C_D = C_{D_0} + C_{D_0} X = C_{D_0} X \quad \text{com } C_{D_0} = 0$$

Substituindo as concentrações de cada espécie em função da concentração inicial de A:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{V_t} k' C_{A_0} \left((1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_e} \right)$$

$$\therefore -r'_A = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A_0} \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V_t} k' \left(C_{A_0}^2 (1-X)(\theta_B - X) - \frac{C_{A_0}^2 X^2}{K_e} \right)$$

Então, pela lei cinética quando a reação se encontra em equilíbrio temos:

$$K_e = \frac{X_e^2}{(1-X_e)(\theta_B - X_e)}$$

Aplicando o Método de Euler, obtemos:

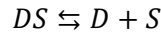
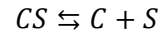
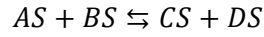
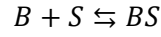
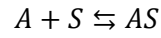
$$\frac{dX}{dt} = \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i}$$

$$\therefore \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{W}{V_t} k' C_{A_0} \left((1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_e} \right)$$

$$\therefore X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V_t} k' C_{A_0} \left((1-X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_e} \right) \Delta t$$

Anexo C.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood

Mecanismo reacional genérico:



onde,

$A \equiv \text{Ácido palmítico}$

$B \equiv \text{Metanol}$

$C \equiv \text{Água}$

$D \equiv \text{Palmitato de metilo}$

$S \equiv \text{Centro ativo do catalisador}$

Em termos de constantes de adsorção, obtém-se:

$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}} \Leftrightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}} \Leftrightarrow C_{DS} = K_D C_D C_S$$

$$K_S = \frac{C_{CS} C_{DS}}{C_{AS} C_{BS}}$$

Lei cinética do mecanismo admitindo a reação de superfície como passo controlador:

$$-r'_A = k_s C_{AS} C_{BS} - k_{-s} C_{CS} C_{DS} = k_s \left(C_{AS} C_{BS} - \frac{C_{CS} C_{DS}}{K_S} \right) \quad \text{com} \quad K_S = \frac{C_{CS} C_{DS}}{C_{AS} C_{BS}}$$

Sendo a reação de superfície o passo controlador, assume-se que todos as restantes atingiram o equilíbrio instantaneamente:

$$\begin{aligned}
 -r'_A &= k_S \left(K_A K_B C_A C_B C_S^2 - \frac{K_D C_D K_C C_C C_S^2}{K_S} \right) \\
 \therefore -r'_A &= k_S K_A K_B C_S^2 \left(C_A C_B - \frac{K_D K_C C_D C_C}{K_S K_A K_B} \right) \\
 -r'_A &= k_S K_A K_B C_S^2 \left(C_A C_B - \frac{C_D C_C}{K_e} \right) \text{ com } K_e = \frac{K_S K_A K_B}{K_D K_C}
 \end{aligned}$$

A concentração total de centros ativos é igual à soma da concentração dos centros ativos livres, com a concentração dos ocupados por A, B, C e D:

$$\begin{aligned}
 C_t &= C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} \\
 \therefore C_t &= C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S \\
 \therefore C_S &= \frac{C_t}{K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + 1}
 \end{aligned}$$

Em termos de conversão, obtém-se:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X) \quad C_B = C_{A_0} (\theta_B - X) \quad C_D = C_C = C_{A_0} X$$

Substituindo na lei cinética, temos:

$$\begin{aligned}
 -r'_A &= \frac{k_S K_A K_B C_t^2 \left(C_{A_0}^2 (1 - X)(\theta_B - X) - \frac{C_{A_0}^2 X^2}{K_{eap}} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)^2} \\
 \therefore -r'_A &= \frac{k_S K_A K_B C_t^2 C_{A_0}^2 \left((1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)^2} \\
 \therefore -r'_A &= \frac{k' C_{A_0}^2 \left((1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)^2} \text{ com } k' = k_S K_A K_B C_t^2
 \end{aligned}$$

Pelo balanço ao reactor, temos:

$$-r'_A = \frac{dC_A}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right)$$

$$\therefore C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = \frac{k' C_{A_0}^2 \left((1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1-X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)^2}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k' C_{A_0} \left((1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1-X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)^2}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_s K_A K_B C_t^2 C_{A_0} \left((1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_e} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1-X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)^2}$$

Aplicando o método de Euler temos:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i}$$

$$X_{i+1} = X_i + \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_s K_A K_B C_t^2 C_{A_0} \left((1-X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_e} \right)}{\left(1 + K_A C_{A_0} (1-X_i) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X_i) + K_C C_{A_0} X_i + K_D C_{A_0} X_i \right)^2} (\Delta t)$$

Lei cinética do mecanismo admitindo a reação de adsorção de A como passo controlador:

$$-r'_A = k_a C_A C_S - k_{-a} C_{AS} = k_a \left(C_A C_S - \frac{C_{AS}}{K_A} \right)$$

$$-r'_A = k_a \left(C_A C_S - \frac{K_D C_D K_C C_C C_S}{K_S K_A K_B C_B} \right) \quad C_{AS} = \frac{C_{CS} C_{DS}}{K_S C_{BS}} = \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_C C_D}{C_B} C_S$$

$$\therefore -r'_A = k_a \left(C_A C_S - \frac{C_D C_C C_S}{K_{eap} C_B} \right) \quad \text{com} \quad K_{eap} = \frac{K_S K_A K_B}{K_D K_C}$$

A concentração total de centros ativos é igual à soma da concentração dos centros ativos livres, com a concentração dos ocupados por A, B, C e D:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS}$$

$$\therefore C_t = C_S + \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_C C_D}{C_B} C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$\therefore C_S = \frac{C_t}{1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_C C_D}{C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D}$$

Em termos de conversão, obtém-se:

$$C_A = C_{A_0}(1 - X) \quad C_B = C_{A_0}(\theta_B - X) \quad C_D = C_C = C_{A_0} X$$

Substituindo na lei cinética, temos:

$$\begin{aligned} -r'_A &= \frac{k_a C_t \left(C_{A_0}(1 - X) - \frac{C_{A_0}^2 X^2}{K_{eq} C_{A_0}(\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_{A_0}^2 X^2}{C_{A_0}(\theta_B - X)} + K_B C_{A_0}(\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)} \\ \therefore -r'_A &= \frac{k' C_{A_0} \left((1 - X) - \frac{X^2}{K_{eq}(\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_{A_0}^2 X^2}{C_{A_0}(\theta_B - X)} + K_B C_{A_0}(\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)} \quad \text{com } k' = k_a C_t \end{aligned}$$

Pelo balanço ao reactor, temos:

$$\begin{aligned} -r'_A &= \frac{dC_A}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) \\ \therefore C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) &= \frac{k' C_{A_0} \left((1 - X) - \frac{X^2}{K_{eq}(\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_{A_0}^2 X^2}{C_{A_0}(\theta_B - X)} + K_B C_{A_0}(\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)} \\ \therefore \frac{dX}{dt} &= \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_a C_t \left((1 - X) - \frac{X^2}{K_{eq}(\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_{A_0} X^2}{(\theta_B - X)} + K_B C_{A_0}(\theta_B - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)} \end{aligned}$$

Aplicando o método de Euler temos:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i}$$

$$X_{i+1} = X_i + \left(\frac{W}{V} \right) \left(\frac{k_a C_t \left((1 - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{eap} (\theta_B - X_i)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_B} \frac{C_{A_0} X_i^2}{(\theta_B - X_i)} + K_B C_{A_0} (\theta_B - X_i) + K_C C_{A_0} X_i + K_D C_{A_0} X_i \right)} \right) (\Delta t)$$

Lei cinética do mecanismo admitindo a reação de adsorção de B como passo controlador:

$$-r'_A = k_b C_B C_S - k_{-b} C_{BS} = k_b \left(C_B C_S - \frac{C_{BS}}{K_B} \right)$$

$$-r'_A = k_b \left(C_B C_S - \frac{K_D C_D K_C C_C C_S}{K_S K_A K_B C_A} \right) \quad C_{BS} = \frac{C_{CS} C_{DS}}{K_S C_{AS}} = \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_C C_D}{C_A} C_S$$

$$\therefore -r'_A = k_b \left(C_B C_S - \frac{C_D C_C C_S}{K_{eap} C_A} \right) \quad \text{com} \quad K_{eap} = \frac{K_S K_A K_B}{K_D K_C}$$

A concentração total de centros ativos é igual à soma da concentração dos centros ativos livres, com a concentração dos ocupados por A, B, C e D:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS}$$

$$\therefore C_t = C_S + \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_C C_D}{C_A} C_S + K_A C_A C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$\therefore C_S = \frac{C_t}{1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_C C_D}{C_A} + K_A C_A + K_C C_C + K_D C_D}$$

Em termos de conversão, obtém-se:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X) \quad C_B = C_{A_0} (\theta_B - X) \quad C_D = C_C = C_{A_0} X$$

Substituindo na lei cinética, temos:

$$-r'_A = \frac{k_b C_t \left(C_{A_0} (\theta_B - X) - \frac{C_{A_0}^2 X^2}{K_{eap} C_{A_0} (1 - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_{A_0}^2 X^2}{C_{A_0} (1 - X)} + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)}$$

$$\therefore -r'_A = \frac{k' C_{A_0} \left((\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}(1-X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_{A_0}^2 X^2}{C_{A_0}(1-X)} + K_A C_{A_0}(1-X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)} \quad \text{com } k' = k_b C_i$$

Pelo balanço ao reactor, temos:

$$-r'_A = \frac{dC_A}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right)$$

$$\therefore C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = \frac{k' C_{A_0} \left((\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}(1-X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_{A_0}^2 X^2}{C_{A_0}(1-X)} + K_A C_{A_0}(1-X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_b C_i \left((\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}(1-X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_{A_0} X^2}{(1-X)} + K_A C_{A_0}(1-X) + K_C C_{A_0} X + K_D C_{A_0} X \right)}$$

Aplicando o método de Euler temos:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i}$$

$$X_{i+1} = X_i + \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_b C_i \left((\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{eap}(1-X_i)} \right)}{\left(1 + \frac{K_C K_D}{K_S K_A} \frac{C_{A_0} X_i^2}{(1-X_i)} + K_A C_{A_0}(1-X_i) + K_C C_{A_0} X_i + K_D C_{A_0} X_i \right)} (\Delta t)$$

Lei cinética do mecanismo admitindo a reação de dessorção de C como passo controlador:

$$-r'_A = k_{-c} C_{CS} - k_c C_C C_S = k_c \left(\frac{C_{CS}}{K_C} - C_C C_S \right)$$

$$-r'_A = k_c \left(\frac{K_S K_A K_B}{K_D K_C} \frac{C_A C_B}{C_D} C_S - C_C C_S \right) \quad C_{CS} = \frac{K_S C_{AS} C_{BS}}{C_{DS}} = \frac{K_S K_A K_B}{K_D} \frac{C_A C_B}{C_D} C_S$$

$$\therefore -r'_A = k_c \left(K_{eap} \frac{C_A C_B}{C_D} C_S - C_C C_S \right) \quad \text{com } K_{eap} = \frac{K_S K_A K_B}{K_D K_C}$$

A concentração total de centros ativos é igual à soma da concentração dos centros ativos livres, com a concentração dos ocupados por A, B, C e D:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS}$$

$$\therefore C_t = C_S + K_B C_B C_S + K_A C_A C_S + \frac{K_S K_A K_B}{K_D} \frac{C_A C_B}{C_D} C_S + K_D C_D C_S$$

$$\therefore C_S = \frac{C_t}{1 + K_B C_B + K_A C_A + \frac{K_S K_A K_B}{K_D} \frac{C_A C_B}{C_D} + K_D C_D}$$

Em termos de conversão, obtém-se:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X) \quad C_B = C_{A_0} (\theta_B - X) \quad C_D = C_C = C_{A_0} X$$

Substituindo na lei cinética, temos:

$$\begin{aligned} -r'_A &= \frac{k_c C_t \left(K_{eq} \frac{C_{A_0}^2 (1-X)(\theta_B - X)}{C_{A_0} X} - C_{A_0} X \right)}{\left(1 + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_A C_{A_0} (1-X) + \frac{K_S K_A K_B}{K_D} \frac{C_{A_0}^2 (1-X)(\theta_B - X)}{C_{A_0} X} + K_D C_{A_0} X \right)} \\ \therefore -r'_A &= \frac{k' C_{A_0} \left(K_{eq} \frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} - X \right)}{\left(1 + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_A C_{A_0} (1-X) + \frac{K_S K_A K_B}{K_D} \frac{C_{A_0} (1-X)(\theta_B - X)}{X} + K_D C_{A_0} X \right)} \quad \text{com } k' = k_c C_t \end{aligned}$$

Pelo balanço ao reactor, temos:

$$-r'_A = \frac{dC_A}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right)$$

$$\therefore C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = \frac{k' C_{A_0} \left(K_{eq} \frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} - X \right)}{\left(1 + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_A C_{A_0} (1-X) + \frac{K_S K_A K_B}{K_D} \frac{C_{A_0} (1-X)(\theta_B - X)}{X} + K_D C_{A_0} X \right)}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_c C_t \left(K_{eq} \frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} - X \right)}{\left(1 + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + K_A C_{A_0} (1-X) + \frac{K_S K_A K_B}{K_D} \frac{C_{A_0} (1-X)(\theta_B - X)}{X} + K_D C_{A_0} X \right)}$$

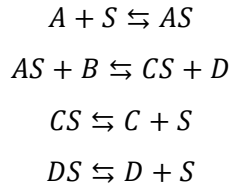
Aplicando o método de Euler temos:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i}$$

$$X_{i+1} = X_i + \left(\frac{W}{V}\right) \left(\frac{k_c C_t \left(K_{eq} \frac{(1-X_i)(\theta_B - X_i)}{X_i} - X_i \right)}{1 + K_B C_{A_0} (\theta_B - X_i) + K_A C_{A_0} (1-X_i) + \frac{K_S K_A K_B C_{A_0} (1-X_i)(\theta_B - X_i)}{K_D X_i} + K_D C_{A_0} X_i} \right) (\Delta t)$$

Anexo C.3. Modelo Eley-Riedal

Mecanismo reacional genérico:



onde,

$A \equiv \text{Ácido palmítico}$

$B \equiv \text{Metanol}$

$C \equiv \text{Água}$

$D \equiv \text{Palmitato de metilo}$

$S \equiv \text{Centro ativo do catalisador}$

Em termos de constantes de adsorção, obtém-se:

$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}} \Leftrightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}} \Leftrightarrow C_{DS} = K_D C_D C_S$$

$$K_S = \frac{C_{CS} C_{DS}}{C_{AS} C_{BS}}$$

Lei cinética do mecanismo admitindo a reação de superfície como passo controlador:

$$-r'_A = k_s C_{AS} C_B - k_{-s} C_{DS} C_C = k_s (C_{AS} C_B - k_{-s} C_{DS} C_C) = k_s \left(C_{AS} C_B - \frac{C_C C_{DS}}{K_S} \right)$$

$$\therefore -r'_A = k_s K_A \left(C_A C_S C_B - \frac{C_D C_S C_C}{K_{eap}} \right) \quad \text{com} \quad K_{eap} = \frac{K_S K_A}{K_D}$$

A concentração total de centros ativos é igual à soma da concentração dos centros ativos livres, com a concentração dos ocupados por A, B, C e D:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS}$$

$$C_t = C_S (1 + K_A C_A + K_D C_D + K_B C_B + K_C C_C)$$

$$\therefore C_S = \frac{C_t}{(1 + K_A C_A + K_D C_D + K_B C_B + K_C C_C)}$$

Em termos de conversão, obtém-se:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X) \quad C_B = C_{A_0} (\theta_B - X) \quad C_D = C_C = C_{A_0} X$$

Substituindo na lei cinética, temos:

$$\therefore -r'_A = \frac{k_s C_t K_A \left(C_{A_0}^2 (1 - X)(\theta_B - X) - \frac{C_{A_0}^2 X^2}{K_{eap}} \right)}{(1 + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X)}$$

$$\therefore -r'_A = \frac{k' C_{A_0}^2 \left((1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right)}{(1 + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X)} \quad \text{com} \quad k' = k_s C_t K_A$$

Pelo balanço ao reactor, temos:

$$-r'_A = \frac{dC_A}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right)$$

$$\therefore C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = \frac{k' C_{A_0}^2 \left((1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right)}{(1 + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X)}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_s K_A C_t C_{A_0} \left((1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{eap}} \right)}{(1 + K_A C_{A_0} (1 - X) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X)}$$

Aplicando o método de Euler temos:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i}$$

$$\therefore X_{i+1} = X_i + \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_s K_A C_t C_{A_0} \left((1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{eap}} \right)}{(1 + K_A C_{A_0} (1 - X_i) + K_B C_{A_0} (\theta_B - X_i) + (K_D + K_C) C_{A_0} X_i)} (\Delta t)$$

Lei cinética do mecanismo admitindo a reação de adsorção de A como passo controlador:

$$-r'_A = k_a C_A C_S - k_{-a} C_{AS} = k_a \left(C_A C_S - \frac{C_{AS}}{K_A} \right)$$

$$\therefore -r'_A = k_a \left(C_A C_S - \frac{C_C C_D C_S}{K_{eap} C_B} \right) \quad \text{com} \quad K_{eap} = \frac{K_S K_A}{K_D}$$

A concentração total de centros ativos é igual à soma da concentração dos centros ativos livres, com a concentração dos ocupados por A, B, C e D:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS}$$

$$C_t = C_S \left(1 + \frac{C_C C_D K_D}{K_S C_B} + K_D C_D + K_B C_B + K_C C_C \right)$$

$$\therefore C_S = \frac{C_t}{\left(1 + \frac{C_C C_D K_D}{K_S C_B} + K_D C_D + K_B C_B + K_C C_C \right)}$$

Em termos de conversão, obtém-se:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X) \quad C_B = C_{A_0} (\theta_B - X) \quad C_D = C_C = C_{A_0} X$$

Substituindo na lei cinética, temos:

$$-r'_A = \frac{k_a C_t \left(C_{A_0} (1 - X) - \frac{C_{A_0}^2 X^2}{K_{eap} C_{A_0} (\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{C_{A_0}^2 X^2 K_D}{K_S C_{A_0} (\theta_B - X)} + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X \right)}$$

$$-r'_A = \frac{k' C_{A_0} \left((1 - X) - \frac{X^2}{K_{eap} (\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{C_{A_0} X^2 K_D}{K_S (\theta_B - X)} + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X \right)} \quad \text{com} \quad k' = k_a C_t$$

Pelo balanço ao reactor, temos:

$$-r'_A = \frac{dC_A}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right)$$

$$\therefore C_{A_0} \frac{dX}{dt} \left(\frac{V}{W} \right) = \frac{k' C_{A_0} \left((1-X) - \frac{X^2}{K_{eq}(\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{C_{A_0} X^2 K_D}{K_S (\theta_B - X)} + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X \right)}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_a C_t \left((1-X) - \frac{X^2}{K_e (\theta_B - X)} \right)}{\left(1 + \frac{K_D}{K_S} \frac{C_{A_0} X^2}{(\theta_B - X)} + K_B C_{A_0} (\theta_B - X) + (K_D + K_C) C_{A_0} X \right)}$$

Aplicando o método de Euler temos:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i}$$

$$\therefore X_{i+1} = X_i + \left(\frac{W}{V} \right) \frac{k_a C_t \left((1-X_i) - \frac{X_i^2}{K_{eq}(\theta_B - X_i)} \right)}{\left(1 + \frac{C_{A_0} X_i^2 K_D}{K_S (\theta_B - X_i)} + K_B C_{A_0} (\theta_B - X_i) + (K_D + K_C) C_{A_0} X_i \right)} (\Delta t)$$

Anexo C.4. Ajuste dos modelos aos pontos experimentais e valores dos parâmetros correspondentes

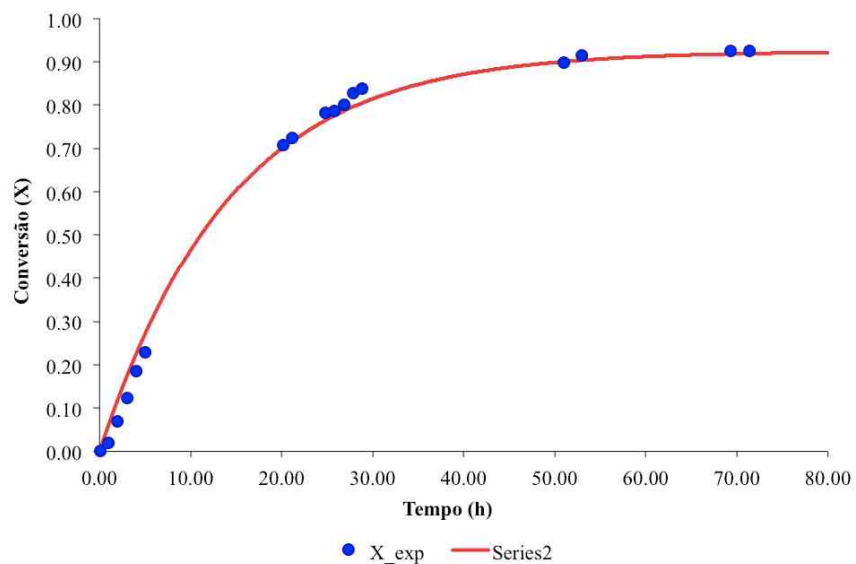


Figura 6.5 – Representação do ajuste do modelo cinético PH aos resultados experimentais (KIT-6.A).

Tabela 6.1 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Pseudo-Homogêneo (KIT-6.A).

k' ($\text{cm}^6 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
0,715

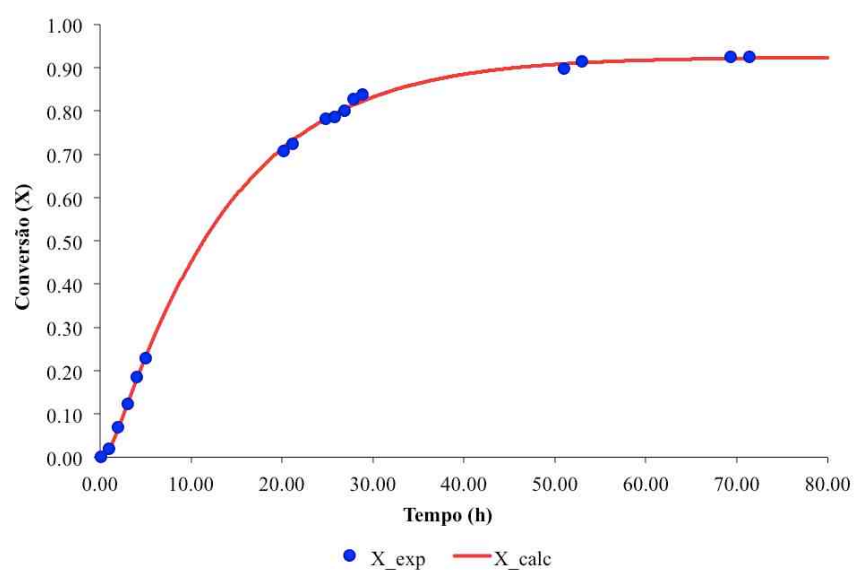


Figura 6.6 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RS aos resultados experimentais (KIT-6.A).

Tabela 6.2 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a reação de superfície como o passo controlador (KIT-6.A).

k_s (g.mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	K_A (cm ³ .mmol ⁻¹)	K_B (cm ³ .mmol ⁻¹)	K_C (cm ³ .mmol ⁻¹)	K_D (cm ³ .mmol ⁻¹)	k_{act} (h ⁻¹)
202,540	29,926	1,162	12,705	12,705	1,351

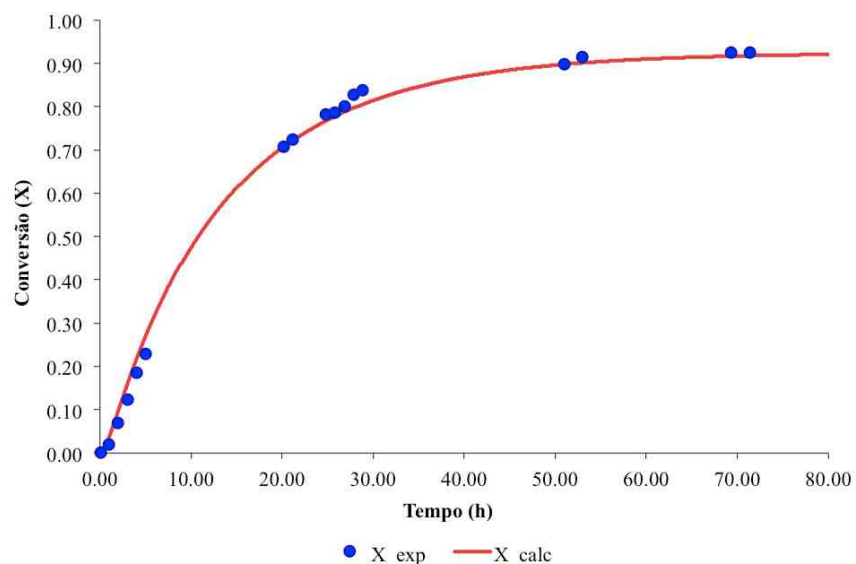


Figura 6.7 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RA aos resultados experimentais (KIT-6.A).

Tabela 6.3 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a reação de adsorção do ácido palmítico como o passo controlador (KIT-6.A).

k_a (cm ⁻³ .mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	K_A (cm ³ .mmol ⁻¹)	K_B (cm ³ .mmol ⁻¹)	K_C (cm ³ .mmol ⁻¹)	K_D (cm ³ .mmol ⁻¹)	k_{act} (h ⁻¹)
1800,001	1,810	2,087	20,000	6,000	1,351

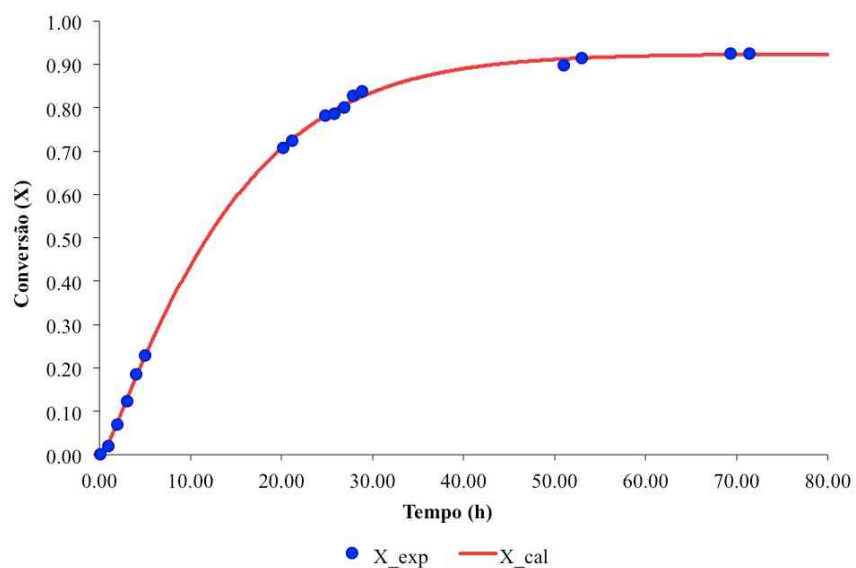


Figura 6.8 – Representação do ajuste do modelo cinético LH-RB aos resultados experimentais (KIT-6.A).

Tabela 6.4 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood com a reacção de adsorção do metanol como o passo controlador (KIT-6.A).

k_b ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	K_A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_B ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_C ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_D ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	k_{act} (h^{-1})
21,682	31,220	7,769	26,912	26,912	1,351

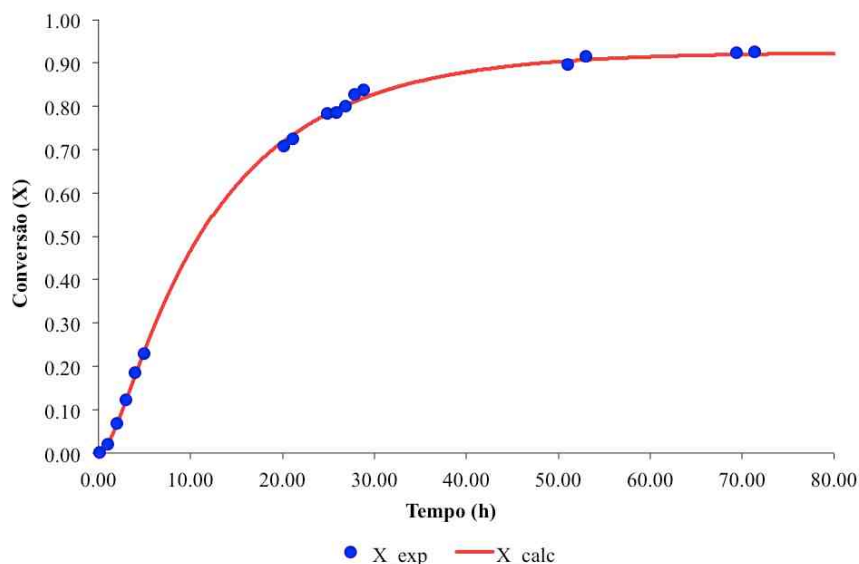


Figura 6.9 – Representação do ajuste do modelo cinético ER-RA aos resultados experimentais (KIT-6.A).

Tabela 6.5 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Eley-Rideal com a reacção de adsorção do ácido palmítico como o passo controlador (KIT-6.A).

k_a ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	K_A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_B ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_C ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_D ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	k_{act} (h^{-1})
1088,015	19,007	1,203	0,832	5,743	0,600

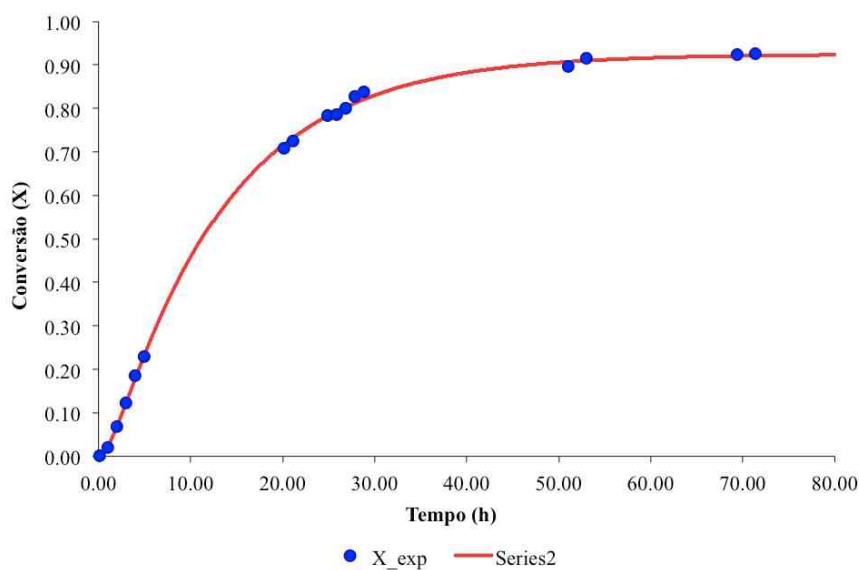


Figura 6.10 – Representação do ajuste do modelo cinético ER-RS aos resultados experimentais (KIT-6.A).

Tabela 6.6 – Resultados dos parâmetros de ajuste do modelo de Eley-Rideal com a reacção de superfície como o passo controlador (KIT-6.A).

k_s ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	K_A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_B ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_C ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	K_D ($\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	k_{act} (h^{-1})
934,000	0,198	5,422	4,767	2,618	0,735

Anexo D. Programas de MatLab™ utilizados na modelação dos ensaios catalíticos em reactor *batch*

Anexo D.1. Programa *placabvp*

```
function placabvp()
global X;
global CA0;
global tetaB;
global k;
global Ke;
global KA;
global KB;
global KC;
global KD;
global i;
global eta;
global Vliq;
global W;
%Constantes
% Raio da membrana (dm)
R=0.35;
% Espessura da membrana (dm)
delta = 0.0023;
Vm=pi*R^2*delta;
% Constante cinética intrínseca (L/(g.h))
k = 0.01523;
Ke=0.3777;
% Difusividade inicial (dm^2/h)
De0 = 0.000000000090;
alfa=4010;
beta=390;
gama=1.10;
%Constantes de adsorção na superfície do catalisador (L/mol)
KA=0.0472;
KB=0.289;
KC=1.285;
KD=0.6647;
KsA=0.0175;
KsB=0.3216;
KsC=2.0375;
KsD=0.01;
%Concentrações na superfície da membrana(do lado da membrana)
CAS=KsA*CA0*(1-X(i));
CBS=KsB*CA0*(tetaB-X(i));
CCS=Vliq*KsC*CA0*X(i)/(Vliq+KsC*Vm);
CDS=KsD*CA0*X(i);
tetaBm=CBS/CAS;
tetaCm=CCS/CAS;
tetaDm=CDS/CAS;
%"Densidade da membrana": massa de caralisador por unidade de volume de
%membrana
rop = W/Vm;
%Difusividade efectiva
De=De0*exp(alfa*CCS/(gama+beta*CCS))
if De<7.1e-6
    %Muito fortes limitações difusionais
    %Velocidade intrínseca:
```

```

        rA_1=k*CAS*((Ke*tetaBm/tetaDm)-
tetaCm)/(1+KA*CAS+KB*CAS*tetaBm+KC*Ke*CAS*(tetaBm/tetaDm)+KD*CAS*tetaDm);
        qe=((Ke*tetaBm-Ke+2+tetaCm+tetaDm)-sqrt((Ke*tetaBm-
Ke+2+tetaCm+tetaDm)^2-4*(1-Ke)*(tetaCm*tetaDm+tetaCm+tetaDm+1)))/(2*(1-
Ke));
        dq=(1-qe)/1000;
        q=qe;
        q1=qe+dq;
        Soma1=0;
        Soma2=0;
        rA_qe=(k*CAS*((Ke*q*(tetaBm-1+q)/(tetaDm+1-q))-(tetaCm+1-
q)))/(1+KA*CAS*q+KB*CAS*(tetaBm-1+q)+KC*Ke*CAS*(q*(tetaBm-1+q)/(tetaDm+1-
q))+KD*CAS*(tetaDm+1-q));
        while q<1-dq
            q=q+2*dq;
            rA_q=(k*CAS*((Ke*q*(tetaBm-1+q)/(tetaDm+1-q))-(tetaCm+1-
q)))/(1+KA*CAS*q+KB*CAS*(tetaBm-1+q)+KC*Ke*CAS*(q*(tetaBm-1+q)/(tetaDm+1-
q))+KD*CAS*(tetaDm+1-q));
            rA_q1=(k*CAS*((Ke*q1*(tetaBm-1+q1)/(tetaDm+1-q1))-(tetaCm+1-
q1)))/(1+KA*CAS*q1+KB*CAS*(tetaBm-1+q1)+KC*Ke*CAS*(q1*(tetaBm-
1+q1)/(tetaDm+1-q1))+KD*CAS*(tetaDm+1-q1));
            Soma1=Soma1+4*rA_q1;
            Soma2=Soma2+2*rA_q;
            q1=q1+2*dq;
        end
        Integral=(dq/3)*(rA_qe+Soma1+Soma2+rA_1);
        %Módulo de Thiele:
        fi=(delta*rA_1)/(sqrt((2*De/rop)*Integral));
        eta=1/fi;
        if eta>0.33
            eta=0.33;
        end
    else
        %limitações difusionais menos intensas
        %Valor do Módulo de Thiele
        fi = delta*(k*rop/De)^0.5;
        %numa grelha inicial de 10 pontos, entre 0 e 1.
        solinit = bvpinit(linspace(0,1,10),@mat4init);
        %Estimativa inicial,
        sol = bvp4c(@mat4ode,@mat4bc,solinit);
        %Gráfico da solução numa grelha de 100 pontos entre 0 e 1.
        xint = linspace(0,1);
        Sxint = deval(sol, xint);
        if i==1000
            plot(xint, Sxint(1, :));
            axis([0 1 0 1]);
            xlabel('z');
            ylabel('y');
            save my_data1.txt Sxint -ASCII;
        end
        %Factor de efectividade
        %derivada do perfil de concentrações na superfície da membrana
        j = Sxint(2, 100);

eta=(1+(KA+KB*tetaBm+KC*Ke*tetaBm/tetaDm+KD*tetaDm)*CAS)*j/(fi^2*(Ke*tetaBm
/tetaDm-tetaCm));
    end
%-----
%Nested functions
%
function dydx = mat4ode(x,y)
% Sistema de equações diferenciais de 1º ordem
dydx = [y(2)

```

```

        fi^2*(Ke*(y(1)*(tetaBm-1+y(1))/(tetaDm+1-y(1)))-(tetaCm+1-
y(1)))/(1+(KA*y(1)+KB*(tetaBm-1+y(1))+KC*Ke*(y(1)*(tetaBm-
1+y(1))/(tetaDm+1-y(1)))+KD*(tetaDm+1-y(1))*CAS)];
end
%-----
% Condições fronteira
function res= mat4bc(ya,yb)
    res = [ ya(2)
            yb(1)-1];
end
%-----
end %esferabvp
%-----
%Função auxiliar -- estimativa inicial
function yinit = mat4init(x)
    yinit = [ (x^2)
              2*x ];
end
%-----

```

Anexo D.2. Programa *reactorbatch*

```

clear all
global X;
global CA0;
global i;
global k;
global Ke;
global KA;
global KB;
global KC;
global KD;
global tetaB;
global eta;
global Vliq;
global W;
%-----
%Constantes do modelo
filename='PVAK10GA08_B.txt';
data=load(filename);
tmed=data(:,1);
Xmed=data(:,2);
CA0=0.187; % Concentração inicial de A (M)
tetaB=126.8; % Razão CB0/CA0
Vliq=0.0208; % Volume do líquido (L)
W=0.103; % Massa de catalisador (g)
tmax=max(tmed);
Xmax=max(Xmed);
npontos=1000;
DeValues=zeros(npontos,1);
t(1)=0;
dt=tmax/npontos;
X(1)=0.0000001;
for i=1:npontos
    t(i+1)=t(i)+dt;
    placabvp();
    disp(i);
    %Lei cinética no reator
    robs=eta*k*CA0*(Ke*(1-X(i))*(tetaB-X(i))/X(i)-X(i))/(1+(KA*(1-
X(i))+KB*(tetaB-X(i))+KC*Ke*(1-X(i))*(tetaB-X(i))/X(i)+KD*X(i))*CA0);

```

```

        %Balanço molar
        X(i+1)=X(i)+robs*dt;
    end
%-----
figure
plot(tmed,Xmed,'ro',t,X,'r');
axis([0 tmax 0 0.01]);
xlabel('t');
ylabel('X');
save profileX.txt X -ASCII;
save profilet.txt t -ASCII;

```

Anexo E. Modelação dos ensaios catalíticos para as membranas reticuladas com GA

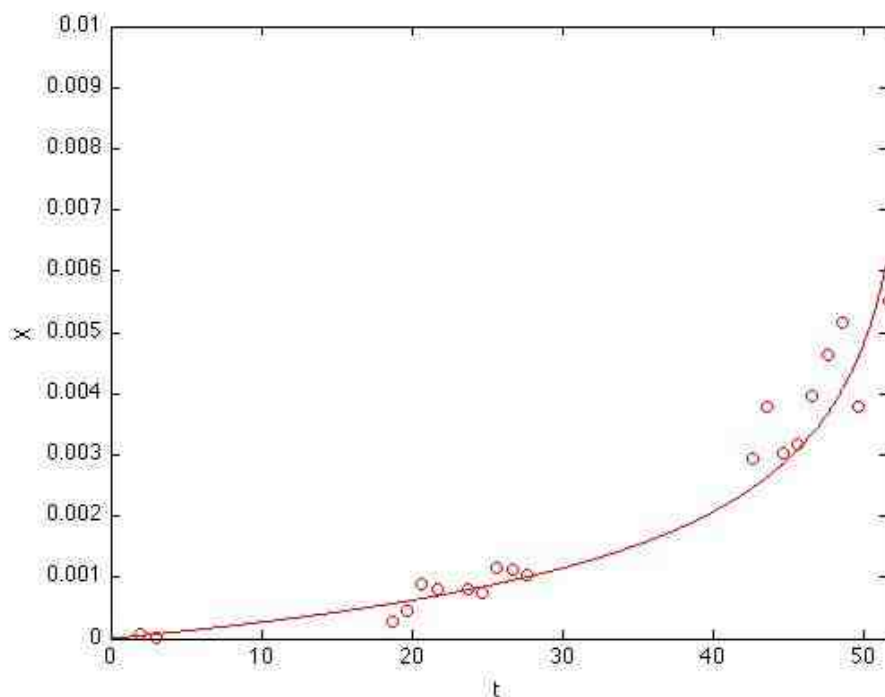


Figura 6.11 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA15K10GA2_B.

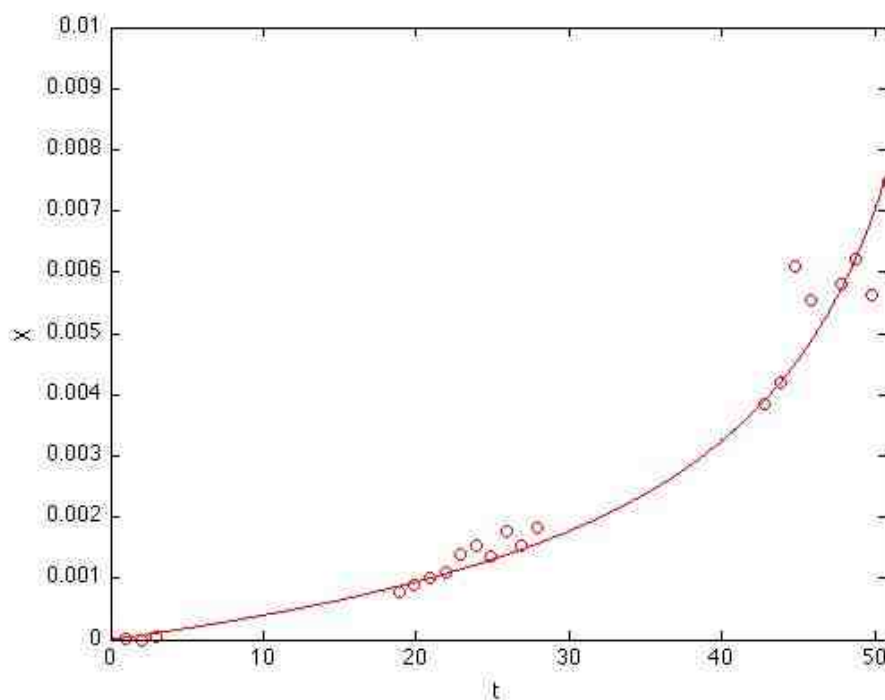


Figura 6.12 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA15K10GA4_B.

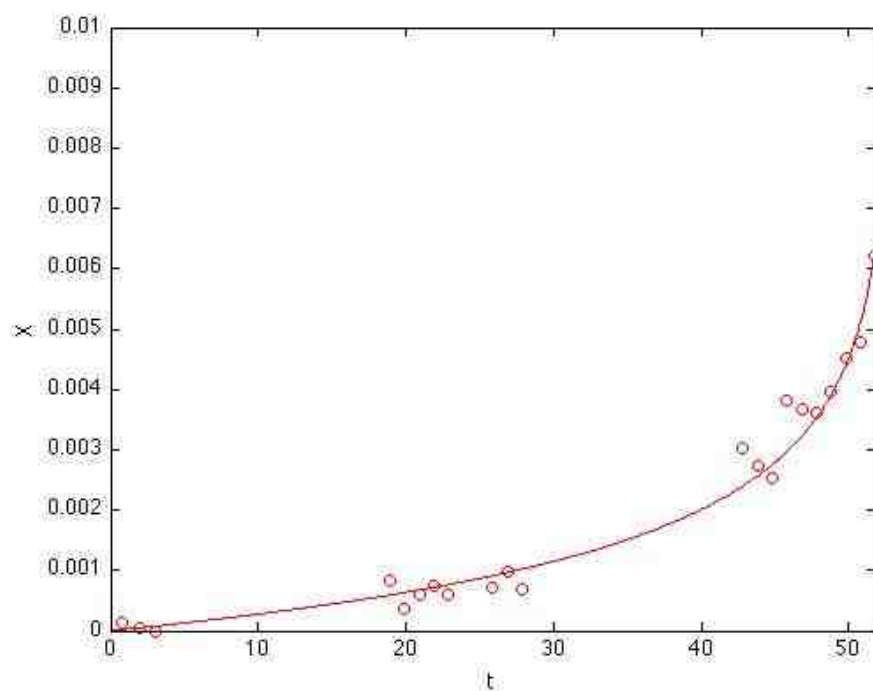


Figura 6.13 – Gráfico da modelação dos resultados experimentais da membrana PVA15K10GA6_B.

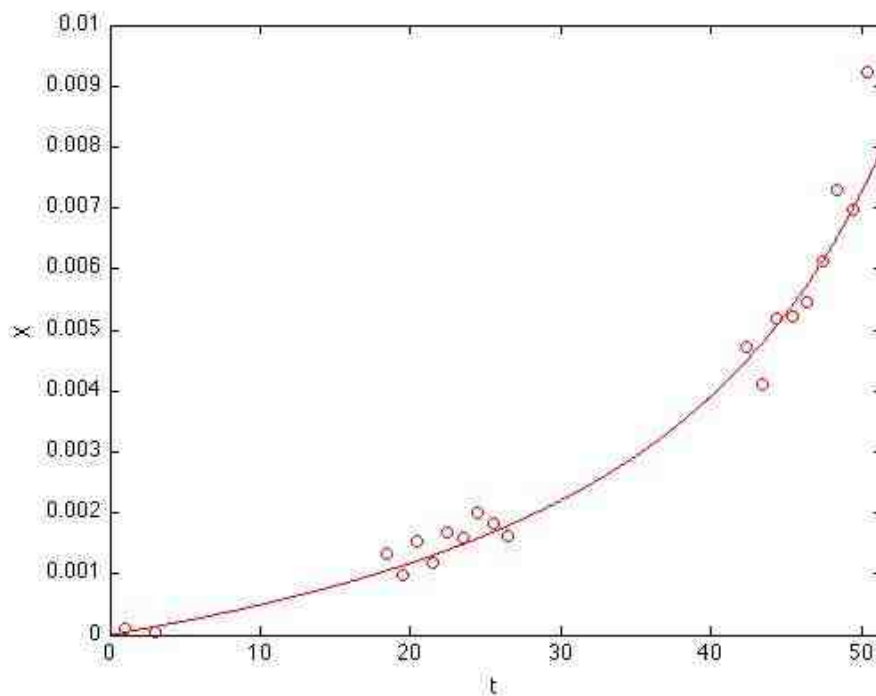


Figura 6.14 – Gráfico da modelação dos resultados experimentais da membrana PVA15K10GA8_B.

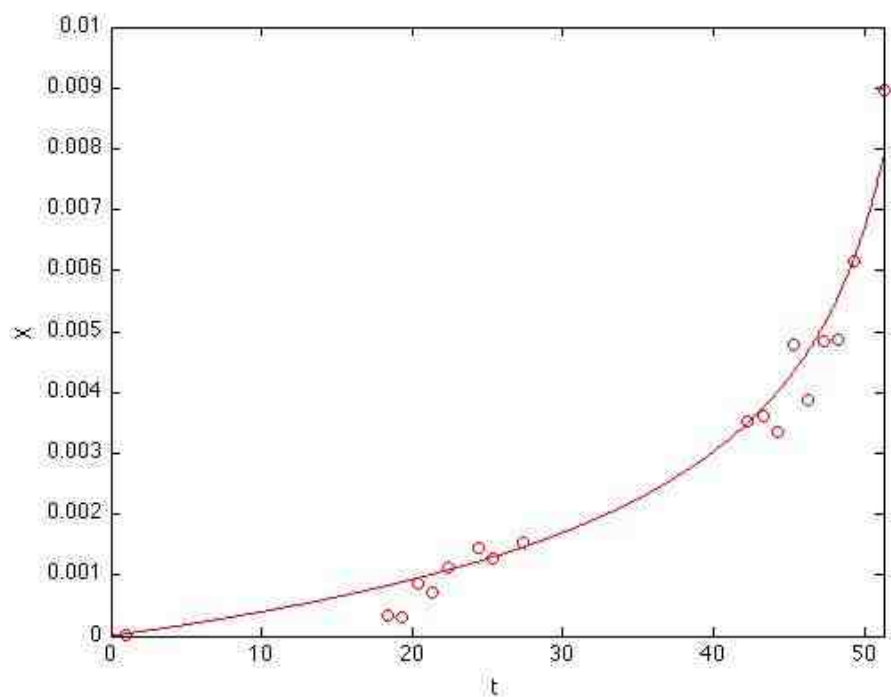


Figura 6.15 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA15K10GA10_B.

Anexo F. Modelação dos ensaios catalíticos para as membranas reticuladas com HMDI

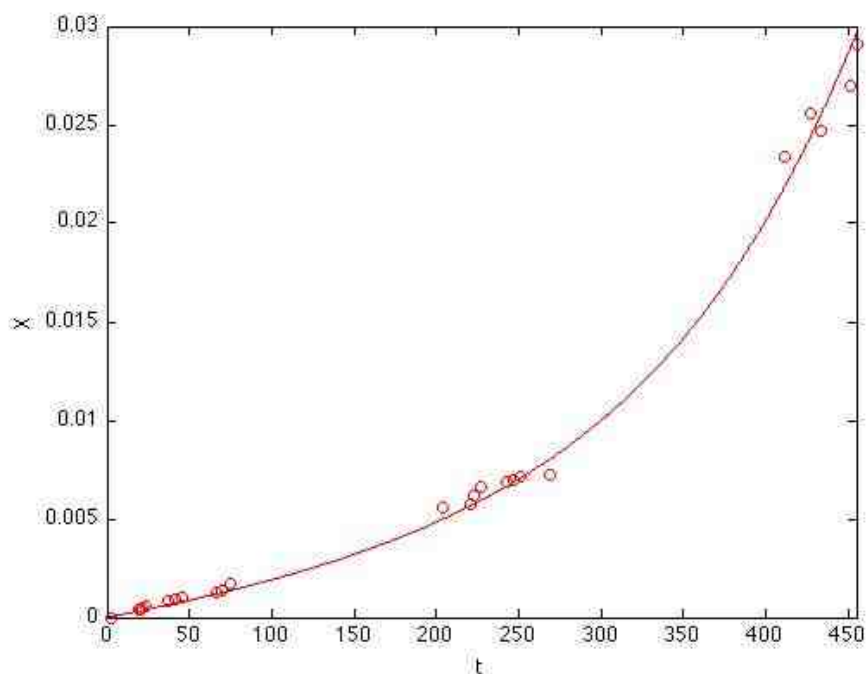


Figura 6.16 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA10K10ISH2_B.

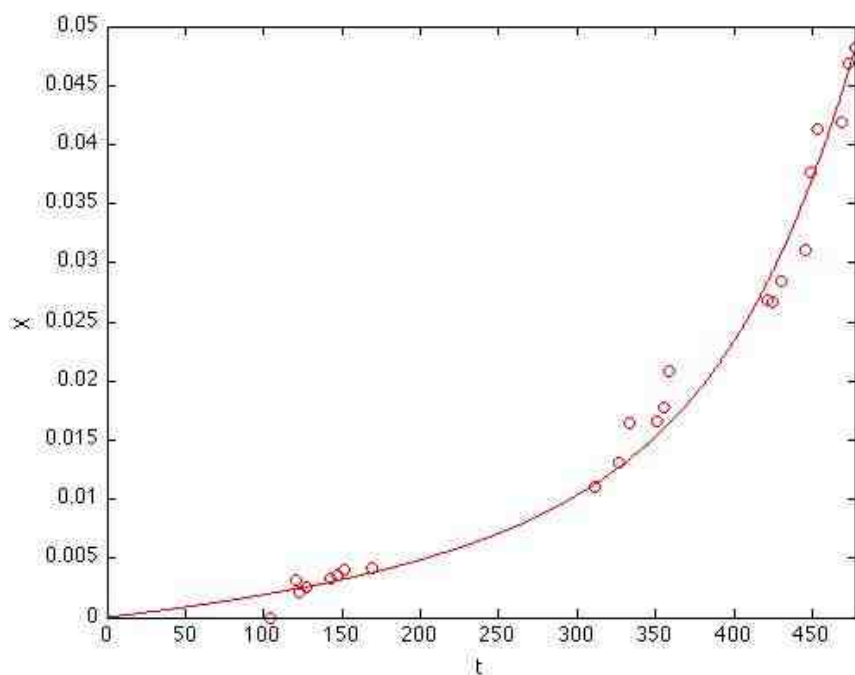


Figura 6.17 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA10K10ISH6_B.

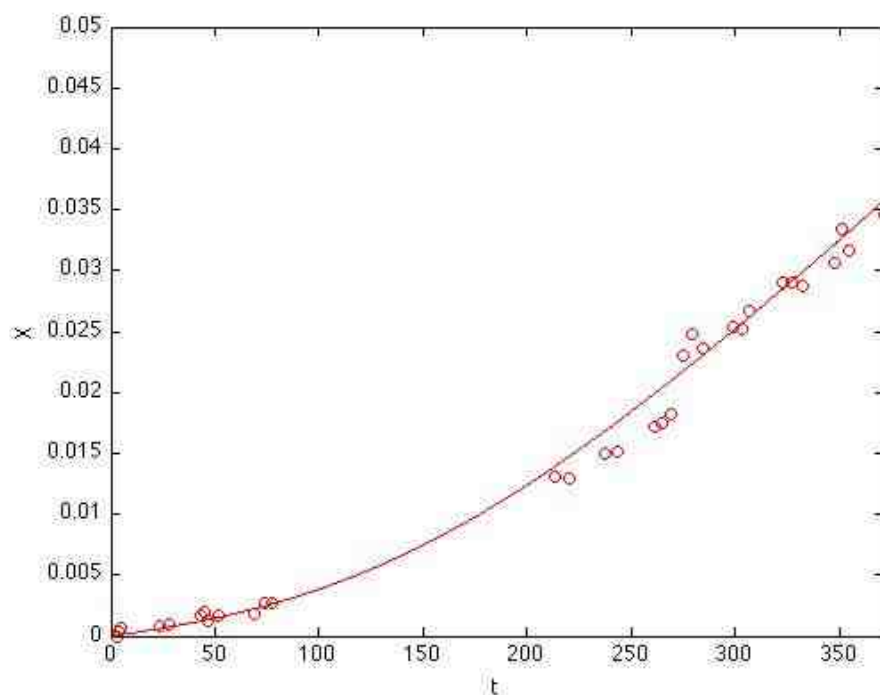


Figura 6.18 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA10K10ISH8_B.

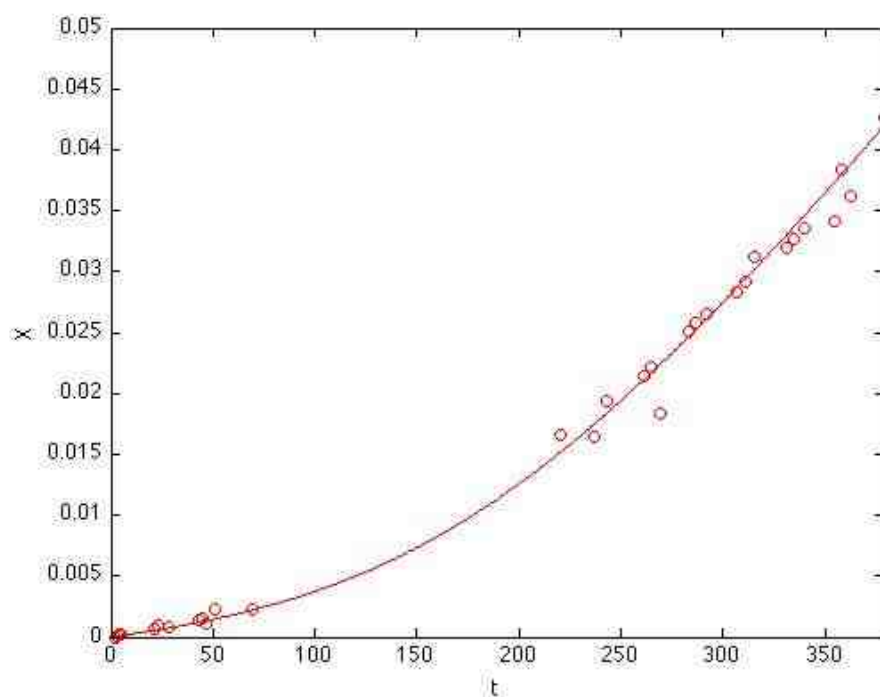


Figura 6.19 – Gráfico da modelação do resultados experimentais da membrana PVA10K10ISH10_B.